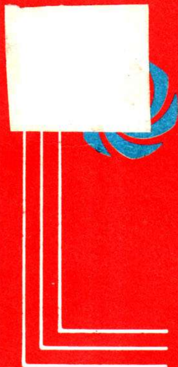


SINTEZE LYCEUM

CRISTINA MANDRAVEL
MELANIA GUȚUL - VĂLUȚĂ

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

ISTORIC, ACTUALITATE, PERSPECTIVE ÎN LUMINA TEORIEI STRUCTURII ELECTRONICE A ATOMILOR

EDITURA ALBATROS 



SINTEZE LYCEUM

CRISTINA MANDRAVEL
MELANIA GUȚUL-VĂLUȚĂ

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

istoric, actualitate, perspective în lumina teoriei structurii electronice a atomilor

Cuvînt înainte de
acad. prof. dr. doc. I. G. MURGULESCU



EDITURA ALBATROS
BUCUREȘTI — 1982

CUVÎNT ÎNAINTE

Una dintre legile naturale cele mai cuprinzătoare și mai bogate în consecințe și aplicații este, fără îndoială, legea periodicității descoperită și formulată de D.I. Mendeleev la începutul jumătății a II-a a secolului trecut. Ea stă la baza așa-numitei clasificări periodice a elementelor.

În dezvoltarea chimiei și fizicii, clasificarea periodică a jucat un rol imens. Fiind expresia unui principiu rațional, universal, clasificarea periodică a condus la înlănțuirea datelor experimentale și cuceririlor din chimie într-un sistem logic, coerent. Tot grație universalității sale, ea deschide perspectiva unor însemnate anticipații științifice în domeniul chimiei și fizicii: Legea periodicității nu numai că oglindește natura — realitatea —, dar contribuie la întregirea ei.

În edificarea teoriei atomice moderne, clasificării lui Mendeleev îi revine rolul hotărîtor de călăuză sigură în interpretarea rezultatelor experimentale și în stimularea și orientarea de noi cercetări. Fără clasificarea periodică a lui Mendeleev, scrie Rutherford, cuceririle fizicii moderne, care au condus la teoria electronică a atomului, sînt de neconceput.

Teoria electronică a materiei a constituit un moment crucial în afirmarea legii lui Mendeleev. Prin teoria electronică a materiei este revelat sensul profund al periodicității și excepționala capacitate a lui Mendeleev de a intui realitatea.

CUVÎNT DE AUTOR

Dorința noastră de a scrie o carte în care să se reflecte această minunată confruntare și condiționare reciprocă între opera unui titan al secolului al XIX-lea care a dat prima formulare legii periodicității și ideile generate de descoperirile în cascadă, specifice revoluției științifice a secolului al XX-lea a fost constantă în ultimii ani.

Cuprinderea cît mai completă a multiplelor aspecte ale acestei teme a necesitat consultarea în afara literaturii de specialitate existente în limba română și a bogatului material informativ tipărit în special în limbile rusă și engleză.

Moștenirea științifică a lui D.I. Mendeleev este permanent cercetată cu grijă în U.R.S.S. remarcîndu-se lucrările academicienilor V.M. Ioffe, A.E. Fersman și, foarte recent, trilogia acad. V.M. Kedrov „Prognozî D.I. Mendeleeva v atomistike" (Prevederile lui D.I. Mendeleev în atomistică).

În ceea ce privește cercetătorii apuseni lucrările semnificative aparțin în ordine cronologică lui B. Brauner, N. Bohr, H. Longuett-Higgins și Glenn Seaborg.

Legea periodicității, concretizată în sistemul periodic al elementelor și larg utilizată în ceea ce privește posibilitățile cognitiv-predicative, a revoluționat chimia ca știință despre elemente și a dat concomitent un impuls deosebit dezvoltării fizicii nucleare, astrofizicii și geochimiei.

Deoarece, azi, legea periodicității și sistemul periodic sînt privite ca o bază de plecare pentru formarea și înțelegerea profundă a cunoștințelor fundamentale de chimie, cartea se adresează în primul rînd celor care parcurg etapa inițială de instruire în acest obiect, printre care sînt, fără îndoială, purtătorii gîndirii chimice de mîine. Faptele și gîndurile oamenilor mari au fost întotdeauna o făclie călăuzitoare și deschizătoare de drumuri pentru cei care își desăvîrșesc o formație științifică. Este meritul Editurii Albatros, prin colecțiile sale, de a contribui permanent la realizarea acestui deziderat al umplerii setei de cunoaștere a tinerei generații.

Cercul celor pe care îi poate interesa cartea este desigur încă mult mai larg, deoarece sînt unele capitole (7, 8) în care noțiunile și informațiile date asupra proprietăților periodice, neperiodice și asupra limitelor sistemului periodic sînt extinse în mod treptat deasupra nivelului necesar pentru liceu.

Adresăm deci această carte celor care se interesează de chimie dincolo de cadrul școlii și încheiem acest „cuvînt de autor" cu un gînd de caldă mulțumire peste ani, profesorilor noștri, dăruiți cu largă înțelegere și pasiune, acelora de la care am învățat multe în chimie și pentru viață.

1. INTRODUCERE

Preocupări de chimie cu caracter teoretic și mai ales practic apar încă din antichitate. De fapt, chiar numele științei chimice provine de la *Chemi*, numele grecesc al vechiului Egipt, unde se localizează obîrșia acestui gen de îndeletniciri.

Activitățile de căutare, cercetare, care constituiau preocupări de chimie au fost timp de secole exercitate nesistematic, fără plan și în direcții care serveau alte scopuri (cuprinderea magiei negre, obținerea pietrei filozofale, transformarea elementelor comune în aur etc.). Chimia a avut, doar tîrziu, conștiința vocației sale reale „de a analiza proprietățile diverselor substanțe și transformările lor reciproce"*, astfel că apariția ei ca știință de sine stătătoare are loc de abia în secolul al XVIII-lea.

În acest stadiu de separare și decantare a noțiunilor cu care opera chimia, chimiștii acceptau unanim că substanțele din care se formează corpurile din natură, vii sau lipsite de viață, constau doar din cîteva elemente simple sau, mai precis, *elemente chimice*. Unele substanțe erau alcătuite din aceleași elemente, unite în diverse proporții, altele din elemente diferite. Dacă un corp era supus descompunerii chimice, în final se puteau separa elementele chimice constituente.

La începutul secolului al XIX-lea, în 1803, autodidactul savant englez John Dalton reintroduce în gîndirea chimică noțiunea de atom într-o formă mult mai concretă, decît sensul conferit de filozofii materialiști ai antichității.

În lucrarea „Un nou sistem al filozofiei chimice", el arată că fiecare element chimic este constituit dintr-o mulțime de

---

* G. Lockemann, *Histoire de la Chimie*, Edit. Dunod, Paris, 1962.

atomi (particule de formă sferică, indivizibile-prin mijloacele atunci cunoscute). Atomii sînt caracterizați de o masă definită și o anumită capacitate de a se intercombina în raporturi simple. După J. Dalton un atom se unește numai cu un număr întreg de alți atomi. Același cercetător, părintele atomisticii moderne, publică și primul tabel de mase atomice și introduce o simbolistică chimică a elementelor, este drept, cam greoaie.

Ca urmare a acestor concepte ale noii atomistici au fost descoperite sau reformulate principalele legi, pe baza cărora se formează combinațiile chimice complexe din elemente.

Medicul suedez, pasionat de chimie, care a fost Joens Iacob Berzelius, a verificat masele atomice ale multor elemente, calculate în raport cu oxigenul (și apoi recalculate față de hidrogen) și a introdus, în 1814, simbolurile literale ale elementelor (provenite de la inițialele denumirilor lor latinești). Ca urmare se dezvoltă vertiginos *stoechiometria* — „aritmetica chimiei", care permite stăpînirea ecuațiilor chimice, informații cantitative despre reacțiile chimice, calculul conversiei și al randamentului selectiv și înaripează cercetările de sinteză sau de analiză chimică.

Dar legătura între elemente rămînea nedescoperită. Acestea păreau substanțe adunate întîmplător; unele cu proprietăți asemănătoare, altele cu caracteristici total diferite.

Imperioasa necesitate pe care o simțeau chimiștii la începutul secolului al XIX-lea de a face ordine în acest haos, în mulțimea dezordonată de elemente, a determinat gruparea lor după proprietăți, în clase sau familii, întocmai cum biologii realizează clasificări în regnul animal și vegetal.

Un exemplu de astfel de grupare este împărțirea elementelor în metale și nemetale. La baza acestei prime clasificări a elementelor chimice, în 1776, Antoine Laurent Lavoisier a considerat proprietățile fizice ale substanțelor simple, iar ulterior J.I. Berzelius proprietățile electrochimice ale atomilor elementelor.

O astfel de împărțire era, fără îndoială, utilă din punct de vedere al metalurgiei, care aplica cunoștințele chimiei metalelor, dar nu furniza nicidecum posibilitatea de a prevedea cîți membri ai clasei metalelor mai pot fi încă descoperiți, deci nu avea o valoare predictivă.

Eforturile chimiștilor pentru găsirea unui sistem unitar, rațional, cu posibilități predictive, de clasificare a elementelor au corespuns unei necesități obiective într-o etapă dată. Toate aceste căutări au dus la acumularea unui material experimental foarte bogat, care a permis așezarea pietrei fundamentale pentru înțelegerea actuală a complexității atomului. Să ne oprim la acele timpuri cînd conceptul de periodicitate chimică bătea la poarta istoriei...

„Nimic nu se face întîmplător, ci totul dintr-o cauză şi în mod necesar."

Democrit

2. CEI CARE VROIAU SĂ FACĂ ORDINE... SISTEMATIZÎND ELEMENTELE

2.1. Triadele lui Dobereiner

În 1829, la Jena, profesorul Wolfgang Dobereiner observă o legătură între proprietăţile chimice ale elementelor şi masele lor atomice, fapt care-l fructifică prin gruparea a cîte trei elemente asemănătoare, în aşa-numitele „triade". În triadă incrementele de creştere ale masei atomice sînt constante. Deci, masa atomică a elementului din mijloc este apropiată de media aritmetică a maselor atomice ale membrilor extremi din triadă. Triadele lui Dobereiner sînt exemplificate în tabelul 2.1.

TABELUL 2.1.

Triadele lui Dobereiner

Triada	Proprietăţi	Greutatea atomică (aproximată)	Incrementul de greutate atomică
Clorul Bromul Iodul	Vapori corozivi coloraţi	35 80 127	 → 45 → 47
Sulful Seleniul Telurul	Solide ale căror hidruri (H_2S, H_2Se, H_2Te) sînt volatile	32 79 128	 → 47 → 49
Litiul Sodiul Potasiul	Metale foarte reactive	7 23 39	 → 16 → 16

De remarcat că influentul om de știință, care era la acea dată J.I. Berzelius, dezaproba aceste încercări ca și ipoteza implicit conținută a dr. englez W. Proust. În 1817, acesta observase că masele atomice sînt în majoritatea lor multipli întregi ai masei hidrogenului. El presupunea că toate elementele ar fi compuse din hidrogen ca *materie de bază*, ca *element primar*. Ipoteza *primordialității hidrogenului* a fost susținută ulterior și de fizicianul I.G. Meinecke (1818). Totuși, încercările de corelare între proprietățile elementelor și masele lor, încercări despre care am amintit anterior, proliferează. Diverși cercetători, printre care Leopold Gmelin (1852), Max von Pettenkofer (1850), J.B. Dumas (1851) și B. Chancourtois (1862) tind să găsească o clasificare a elementelor bazată pe masele atomice.

2.2. Spirala telurică a lui Chancourtois

În 1862, profesorul de mineralogie Beguyer de Chancourtois a comunicat la Academia franceză o serie de lucrări despre așa-numita *spirală telurică*, prin care indica o legătură între proprietățile elementelor și masele lor atomice. Pe o suprafață cilindrică, verticală, Chancourtois desfășura, sub un unghiu de 45° față de axa cilindrului, o spirală care cuprindea elementele atomice cunoscute (circa 60), așezate în ordinea creșterii masei lor atomice. Suprafața verticală a cilindrului avea trasate 16 linii verticale, egal distanțate, paralele cu generatoarea.

Ca urmare a acestui sistem grafic de corelare, elementele a căror mase atomice erau multipli de 16 apăreau pe aceeași linie verticală și, în unele cazuri, proprietățile lor chimice erau foarte asemănătoare (v. fig. 2.1). Corelațiile se puteau înmulți ducînd alte linii verticale pe cilindru și atribuind proprietăților elementelor — proprietățile numerelor respective.

2.3. Legea octavelor a lui Newlands

În 1864, inginerul chimist John Alexander Newlands compară proprietățile elementelor întîi direct cu masele lor atomice, apoi cu numerele corespunzătoare ordinii elementului, în seria de elemente cu mase atomice crescătoare. El observă o asemănare uimitoare de proprietăți, la fiecare al

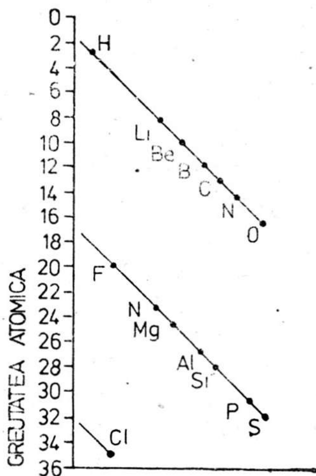


Fig. 2.1. Spirala lui Chancourtois.

optulea element. Apare pregnant importanța numărului de ordine într-o serie, după cum reiese din tabelul 2.2 în care elementele sînt clasificate în serii de șapte. J. Newlands numește acest tip de regularitate, evidențiată de el, legea octavelor printr-o analogie, neadecvată, cu scara notelor

TABELUL 2.2.

Tabelul periodic al lui Newlands

	No.		No.		No.		No.		No.		No.		No.		No.
H	1	F	8	Cl	15	Co și Ni	22	Br	29	Pd	36	I	42	Pt și Ir	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	27	Cs	44	Tl	53
Be	3	Mg	10	Ca	17	Zn	25	Sr	31	Cd	38	Ba	45	Pb	54
B	4	Al	11	Cr	19	Y	24	Ce și La	33	U	40	Ta	46	Th	56
C	5	Si	12	Ti	18	In	26	Zr	32	Sn	39	W	47	Hg	52
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di Mo	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Ro-Ru	35	Te	43	Au	49	Os	51

muzicale. Acesta a fost începutul unei perioade de denigrare a lucrărilor sale.

Astfel s-a consemnat faptul că, în timpul ședinței de comunicări la Societatea londoneză de chimie a fost întrebat de un participant dacă nu a încercat vreo satisfacție așezînd elementele în ordine alfabetică!

După primele lucrări ale lui Newlands a apărut lucrarea lui W. Odling care susținea că așezarea simplă a elementelor în ordinea crescătoare a maselor lor atomice este în armonie cu proprietățile lor chimice (v. tab. 2.3).

TABELUL 2.3.

Clasificarea elementelor după Odling

						Mo	96	W	184
						—		Au	196,5
						Pd	106,5	Pt	197
Li	7	Na	23	—		Ag	108	—	
G	9	Mg	24	Zn	65	Cd	112	Hg	200
B	11	Al	27,5	—		—		Tl	203
C	12	Si	28	—		Sn	118	Pb	207
N	14	P	31	As	75	Sb	122	Bi	210
O	16	S	32	Se	79,5	Te	129	—	
F	19	Cl	35,5	Br	80	I	127	—	
		K	39	Rb	85	Cs	133		
		Ca	40	Sr	87,5	Ba	137		
		Ti	48	Zr	89,5	—		Th	231
		Cr	52,5	—		V	138		
		Mn	55	—		—			

S-a observat de către cercetătorii de mai tîrziu a acestei probleme faptul că „serializarea" și ideea de „număr de ordine", componentele de bază ale expresiei actuale a legii periodicității chimice, se pot desluși prima dată în lucrările lui J. Newlands.

„O adevărată lege a naturii prevede faptele și indică numerele."

D.I. Mendeleev

3. ISTORIA DESCOPERIRII UNEI LEGI FUNDAMENTALE A NATURII

Pentru a înțelege cum din toată această pleiadă de cercetători, care posedau practic cam aceleași informații* despre circa 60 elemente chimice, doar D.I. Mendeleev a reușit să sesizeze și să utilizeze, în scop cognitiv, legătura ascunsă între elemente, este necesar să ne apropiem de modul de acțiune și gîndire al celor care au fost foarte aproape de descoperirea unei legi fundamentale a naturii. Vom căuta în continuare să prezentăm preocupările celor doi cercetători D.I. Mendeleev și I.L. Meyer care au adus cele mai mari contribuții în acest domeniu.

D.I. MENDELEEV

Dimitrie Ivanovici Mendeleev s-a născut în 1834 la Tobolsk, în Siberia, unde tatălui său, un intelectual rus, liber-cugetător, i se stabilise domiciliu forțat de către regimul țarist.

O influență deosebită asupra dezvoltării și formării lui Dimitrie a avut-o mama lui, o femeie foarte energică, pătrunsă

---

* La începutul secolului al XIX-lea elementele erau caracterizate prin greutăți atomice și descrierea principalelor proprietăți fizice (densitate, stare de agregare, aspect, însușiri organo-leptice) și chimice (valența elementului — noțiune introdusă de J.I. Berzelius în 1819 — , tendința de a forma anumite combinații etc.). La mijlocul secolului al XIX-lea, R. Bunsen și G. Kirchhoff pun bazele analizei spectrale și utilizării ei pentru identificarea elementelor.

de idealul binelui și al afirmării prin muncă. Curînd după nașterea lui Dimitrie, al patrulea dintre copii, tatăl se îmbolnăvește și mama susține întreaga familie ocupîndu-se personal de conducerea unei mici fabrici de sticlă. Aici, Dimitrie care o însoțea adesea, urmărea fascinat transformările topiturii de sticlă și punea tot felul de întrebări iscoditoare vîrstnicilor. Interesul de mai tîrziu pentru domeniile aplicative de tehnologie și de valorificare a zăcămintelor naturale ale Rusiei a avut ca filon primar, probabil, imagini din copilăria petrecută în aspra Siberie.

În 1849, Dimitrie se înscrie la secția de fizică-matematică a Facultății din Petersburg, pe care o absolvă în 1855, fiind distins cu medalia de aur. Pentru examenul de diplomă pregătește, în mod strălucit, o lucrare propusă de profesorul A.A. Voskresenski despre cazurile de izomorfism cristalin. Acest profesor, care studiase cu J. Liebieg, prețuia în mod deosebit talentul de cercetător al lui D.I. Mendeleev și știa să pasioneze pe studenții săi pentru confruntările de idei din acea vreme, cu privire la natura combinațiilor chimice. De fapt, îi introducea în confruntarea ce avea loc între adepții teoriei dualiste*, despre natura combinațiilor chimice, promovate de J.I. Berzelius, și adepții teoriei unitare** a lui Ch. Gerhardt și A. Laurent. A. Voskresenski sublinia cît este de importantă obținerea unor fapte experimentale precise și cît de delicată este interpretarea lor. Tînărul cercetător D.I. Mendeleev era

---

* Observația experimentală a lui J.I. Berzelius, că sărurile alcaline sînt descompuse prin trecerea curentului electric, a constituit baza *teoriei electrochimice* și a *sistemului său dualist* de caracterizare a combinațiilor chimice. Berzelius considera electricitatea ca „primum movens" a tuturor proceselor chimice. El a extins această concepție la atomii elementari, pe care îi considera ca pe niște dipoli electrici dotați cu sarcini electrice preponderent pozitive sau negative și a ordonat elementele după o scară electrochimică, care începea cu potasiul (K) (cel mai electropozitiv), trecea prin hidrogen (H) (neutru) și se termina cu oxigenul (O) (cel mai electronegativ element cunoscut atunci). Sistemul său dualist, bazat pe principiul dipolilor, stă la baza concepției sale despre combinațiile chimice.

** Din necesitatea de a explica reacțiile de substituție ale hidrogenului cu halogenii, neîncadrabile în teoria lui Berzelius, cei doi savanți menționați admiteau existența a patru tipuri de combinații fundamentale: hidrogenul H—H, clorura de hidrogen Cl—H, apa HOH și amoniacul NH_3. Înlocuind atomii de hidrogen prin diferiți radicali sau grupe de atomi se puteau obține compușii cei mai diverși. Pe baza tipurilor mixte se puteau realiza numeroase dispuneri schematice și se obținea un sistem *unitar*.

pătruns de pasiunea obținerii de date chimice precise. Acest lucru reiese din faptul că după un an de muncă îndîrjită, deși avea o sănătate șubredă, el susține, la Petersburg, două lucrări de disertație: „Despre volumele specifice" și „Despre structura combinațiilor siliciului". Astfel D.I. Mendeleev devine docent în chimie și colaborator permanent al Revistei ministerului instrucțiunii publice în probleme privind chimia aplicată. La stăruințele profesorului Voskresenski, Mendeleev este trimis, în 1857, cu o bursă pentru specializare în cetatea universitară Heidelberg, la profesorul Robert Bunsen. Aici Mendeleev folosește toate resursele sale financiare pentru a-și încropi un laborator propriu cu aparatură, cumpărată de la Paris și este preocupat de ideea caracterizării cît mai complexe a substanțelor obținînd primele date despre starea critică a acestora. În 1860, aflat încă în străinătate, Mendeleev ia parte la Primul congres internațional al chimiștilor de la Karlsruhe, congres celebru prin dezbaterile vii pentru precizarea noțiunilor de atom, moleculă, echivalent. La acest congres s-au impus ideile și metodele inovatoare ale lui Amedeo Avogadro și Stamislao Canizzaro, care urmăreau să înlăture confuzia existentă, pe atunci, între aceste noțiuni. (Participanților la congres le-au fost distribuite exemplare din lucrarea lui S. Canizzaro: „Extras dintr-un curs de filozofie chimică".) În rezoluția adoptată în unanimitate de congres se stabilea că *molecula* este acea cantitate de substanță care intră în reacție și determină calitățile ei fizice, iar *atomul* este cea mai mică cantitate de substanță cuprinsă în moleculă. Noțiunea de *echivalent* era considerată la vremea aceea ca empirică, independentă de noțiunile de atom și moleculă.

Se pare că urmărind aceste dezbateri, tînărul Mendeleev a sesizat cauza intimă a controverselor: lipsa unei concepții unitare despre elementele chimice.

Întors în țară la catedra de chimie organică a Universității din Petersburg, Mendeleev scrie primul curs de chimie organică din Rusia, care se bucură de apreciere unanimă. În acest curs aplică și dezvoltă teoria atomo-moleculară a combinațiilor organice pe care le studiază după asemănarea funcțiilor lor chimice.

El introduce noțiunea de serii omoloage încă înainte ca A.M. Butlerov să fi dezvoltat teoria structurii chimice. Ulterior, ca urmare a argumentării experimentale a acestei teorii de către Butlerov, D.I. Mendeleev propune numirea acestuia în locul său ca titular al catedrei de chimie organică.

Preluînd conducerea catedrei de Tehnologie generală, Mendeleev începe elaborarea unui nou curs pentru studenți. Concomitent duce o activitate intensă în sprijinul dezvoltării industriei ruse prin explicarea unor procedee moderne de obținere a diferitelor materiale, adaptate după metodele văzute de el în străinătate, se delectează cu „experiențe agricole" de cultivare a roadelor pămîntului pe baze științifice, și își susține teza de doctorat în domeniul chimiei soluțiilor. În 1867 este numit profesor la catedra de chimie generală a Universității din Petersburg.

Lumînările din biroul său de la Universitate pîlpîie din nou, tîrziu în noapte, căci pregătindu-se pentru predarea acestui obiect, elaborînd cursul de „Bazele chimiei", Mendeleev dorea să redea cunoștințe complete, sistematizate, de chimie.

Marele dezavantaj al cunoștințelor existente în acea vreme în domeniul chimiei era faptul că acestea nu erau puse în concordanță, erau simple îngrămădiri de date. Mendeleev scria: „Principalul interes al chimiei constă în studierea proprietăților de bază ale elementelor... Cunoaștem numai două proprietăți comensurabile; proprietatea de a da anumite forme de combinații și proprietatea elementelor denumită greutate atomică. Rămîne numai o singură cale pentru cunoașterea lor temeinică și anume calea studierii comparative a elementelor pe baza acestor două proprietăți".

Mendeleev, era ferm convins de existența unei legi generale ale naturii care determină toate asemănările și deosebirile între elemente. Pentru a repeta ușor ciclul încercare-observare-încercare prin care se putea pune în evidență o regularitate, el a întocmit un fel de fișă a fiecărui element consemnînd pe un cartonaș masa atomică, însușirile și principalii compuși ai elementului respectiv. Dispunînd elementele după ordinea creșterii masei atomice (cu trei incongruențe denumite ulterior inversiuni) și asemănarea chimică, Mendeleev reușește să obțină un sistem unitar, în care se încadrau organic grupele naturale de elemente semnalate anterior (alcalinele și halogenii) (tab. 3.1). Analizînd ordinea obținută, el observă repetarea proprietăților elementelor după anumite intervale și astfel descoperă legea periodicității formulată astfel: „Proprietățile fizice și chimice ale elementelor, care se manifestă în proprietățile substanțelor simple și compuse pe care le alcătuiesc, sînt într-o dependență periodică de greutățile lor atomice".

Primul tabel periodic al lui Mendeleev (1869)

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
				Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Mn = 55	Ru = 104,4	Ir = 198
			Fe = 56	Pd = 106,6	Os = 108
		Ni =	Co = 59	Ag = 108	Hg = 200
H = 1			Cu = 63,4		Au = 197?
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4		Os = 116	
	C = 12	Si = 28	? = 68	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	? = 70	Sb = 122	Bi = 200
			As = 75		
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
Li = 7	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127	
	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Conştient de valoarea descoperirii, Mendeleev nu aşteaptă apariţia cursului „Bazele chimiei", ci tipăreşte sistemul sub forma unui tabel şi trimite, în februarie 1869, copii ale acestuia fizicienilor şi chimiştilor cunoscuţi. Concomitent, el trimite şi o comunicare intitulată: „Încercare de a stabili un sistem al elementelor bazat pe greutatea atomică şi asemănarea lor chimică" la şedinţa Societăţii de chimie ruse din Petersburg, care a avut loc în 18 Martie 1869.

Pentru finisarea descoperirii sale el a parcurs o etapă de muncă îndîrjită. În lucrările publicate între 1869—1871, Mendeleev aducea sistemului periodic modificări fundamentale (tab. 3.2) care vădesc faptul că el se apropia de recunoaşterea importanţei locului elementului în sistem, loc pe care-l utiliza pentru prezicerea proprietăţilor elementelor din căsuţele goale, pentru corectarea maselor atomice ale elementelor existente sau a formulei oxizilor.

Elementele încă nedescoperite erau numite de Mendeleev *ekalor, ekaaluminiu, ekasiliciu* (adică homolog al borului, aluminiului, siliciului).

Astfel pentru ekasiliciu Mendeleev a indicat masa atomică de 72,2 ca medie a maselor atomice atunci cunoscute ale Si (28), Sn (118), Zn (65) şi Se (78).

Sistemul periodic al lui Mendeleev din 1871

Rîndul	Grupa I R_2O	Grupa II RO	Grupa III R_2O_3	Grupa IV RH_4 RO_2	Grupa V RH_3 R_2O_5	Grupa VI RH_2 RO_3	Grupa VII RH R_2O_7	Grupa VIII RO_4
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56 Co = 59 Ni = 59 Cu = 63
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78		
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104 Rh = 104 Pd = 106 Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	I = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	—	—	—	
9	(—)	—	—	—	—	—	—	— — — —
10	—	—	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195 Ir = 197 Pt = 198 Au = 199
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208			
12				Th = 231	—	U = 240	—	

Pentru ekaaluminiu indicase densitatea de 5,9 g/cm³ obținută în același mod.

Bazat pe același tip de raționamente, Mendeleev aintuit care ar fi căile cele mai probabile de obținere ale elementelor încă nedescoperite!

În lumea științifică apuseană valul de neîncredere, proteste și ironii la adresa vizionarului din Petersburg creștea. Dar, în 1875, cînd P.E. Lecoq de Boisbaudran anunță descoperirea și principalele proprietăți ale gadoliniului, Mendeleev își dă seama că este vorba de ekaaluminiu. Într-o scrisoare adresată savantului francez, el cere să se repete determinările de densitate, deoarece proprietatea respectivă nu este 4,7 g/cm³, ci trebuie să fie 5,9 — 6 g/cm³. Spre marea surprindere a tuturor scepticilor, previziunea lui Mendeleev era exactă.

Densitatea riguros determinată a gadoliniului era 5,96 g/cm³.

Confirmarea previziunii pentru ekabor are loc în 1879 cînd Fredrik Nilson anunță descoperirea scandiului, iar a previziunii pentru ekasiliciu în 1886, cînd Clemens Winkler anunțînd descoperirea germaniului recunoaște că teoria lui Mendeleev reprezintă *un pas gigantic în domeniul conoașterii.*

După 1871, cînd apare și prima ediție din „Bazele chimiei", interesele științifice ale lui Mendeleev se comută în domeniul nou, al măsurării elasticității gazelor. El a urmărit printr-o corespondență activă descoperirea elementelor prezise, dar nu a mai publicat lucrări cu această temă.

Preocupările ulterioare ale lui D.I. Mendeleev au tangențe cu probleme de meteorologie și de metrologie. El întreprinde un zbor cu stratostatul pentru a observa eclipsa de soare din 7 August 1887 și inventează mai multe aparate de măsură, printre care altimetrul). Paralel cu aceste preocupări se dedică și studiului mijloacelor de valorificare a bogățiilor minerale ale țării sale.

Pe plan social-cultural această epocă din viața sa înseamnă lupta împotriva spiritismului, care cucerise adepți chiar printre universitari, susținerea cererilor studenților în frămîntările revoluționare din anul 1890. Din acest ulterior motiv este demis din Universitatea Petersburg, în pofida faptului că era doctor „honoris causa" al multor universități și academii din străinătate, întrunind recunoașterea unanimă

a oamenilor de știință* din vremea sa. Activitatea sa științifică ulterioară se desfășoară mai ales la „Oficiul pentru măsuri și greutăți", unde, cu același neobosit entuziasm, pune bazele unei activități metrologice de înalt nivel dezvoltînd noi metode de măsură.

Pînă în ultimele clipe ale vieții** (2 februarie 1907) Mendeleev a trăit la înălțimea adevărului exprimat de unul din gîndurile sale cele mai dragi***: „Omul este cu atît mai desăvîrșit cu cît este mai folositor pentru un cerc larg de interese obștești, de stat precum și ale întregii omeniri".

I.L. MEYER

Chimistul german Iulius Lothar Meyer s-a născut la 1830. Absolvent al Facultății de medicină, a fost atras ulterior de cercetările în domeniul chimiei, fapt care a fost determinant pentru cariera sa. Aceasta a doua pasiune se datorează poate influenței benefice a doi profesori celebri în vremea aceea: Löwig și R. Bunsen (același R. Bunsen la care a fost trimis la specializare D.I. Mendeleev!).

Cariera universitară a lui L. Meyer s-a desfășurat la Universitățile din Eberswalde, Karlsruhe (1864) și Tubingen (1883). Probabil că a fost și el printre participanții la celebrul congres din Karlsruhe, ale cărui hotărîri au marcat, cum am mai arătat, triumful teoriei atomo-moleculare. Lothar-Meyer se arăta interesat de caracterizarea prin metode fizice precise a elementelor, necesară în sistematizarea lor. În lucrarea „Teorii ale chimiei moderne" (1864) el face explicită starea de clasificare a elementelor prin grupe analoge. În 1865 Lothar Meyer a încercat o nouă interpretare a proprietăților benzenului, admițînd o saturare centrală a celor 6 valențe libere ale atomilor de carbon, conform formulei structurale

---

* În România anilor 1890, Petru Poni și dr. C. Istrati țineau prelegeri studenților despre sistemul periodic al elementelor. Dr. C. Istrati a avut cu Mendeleev un schimb de corespondență.

** Manuscrisul la care lucra se intitula „Cu privire la cunoașterea Rusiei" în care preconiza exploatarea temeinică a Uralului și Siberiei.

*** Gîndurile cele mai dragi „o lucrare, gen eseu, în care sînt cuprinse diverse cugetări ale lui Mendeleev despre probleme de muncă, viață, creație.

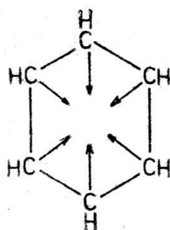


Fig. 3.1. Formula structurală a benzenului după Lothar Meyer.

(vezi figura 3.1.), care s-a bucurat de multă considerație pînă prin 1890. În 1868, Lothar Meyer stabilește un sistem general al elementelor (vezi tabelul 3.3) și o curbă a volumelor atomice (vezi fig. 3.2), dar nu le publică decît în decembrie 1869, în lucrarea „Natura elementelor chimice" ca o funcție a greutăților lor atomice" după ce Mendeleev face cunoscută lumii științifice încercarea sa de a stabili un sistem al elementelor bazat pe masa atomică și asemănarea lor chimică. Din această lucrare a lui Lothar Meyer s-a extras tabelul 3.3, foarte asemănător cu cel la care a ajuns în mod independent Mendeleev. Referindu-se în principal la proprietățile fizice, I.L. Meyer arăta că în totalitate proprietățile elementelor sînt funcții periodice ale greutăților atomice". Periodicitatea proprietății-volum atomic — era arătată intuitiv pe curba din figura 3.2. Volumul atomic reprezintă greutatea ato-

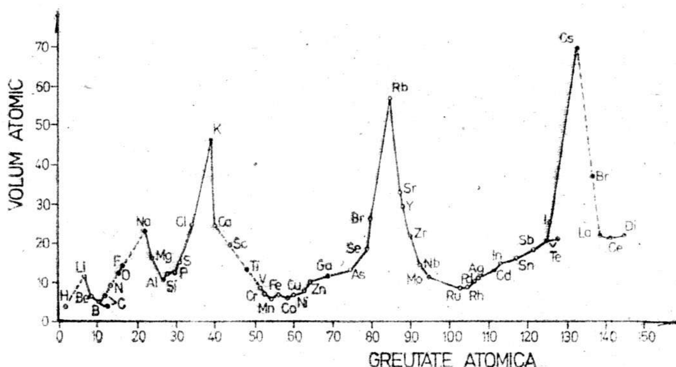


Fig. 3.2. Curba volumelor atomice după Lothar Meyer.

Sistemul periodic al elementelor după L. Meyer.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B 11	Al 27		—		?In 113,4	—	Tl 202,7
	C 12	Si 28	—	—	—	Sn 117,8		Pb 206,4
	N 14	P 399	Ti 48		Zr 89,7		—	
				As 74,9		Sb 122,1		Bi 207,5
	O 16		V 51,2		Nb 93,7		Ta 182,2	
		S 32		Se 78		Te 128		
			Cr 52,4		Mo 95,6		W 183,5	
	F 19,1	Cl 35,4		Br 79,75		I 126,5		
			Mn 54,8		Ru 103,5		Os 198,6	
			Fe 56,9		Rh 104,1		Ir 196,7	
		Co =	Ni 58,6		Pd 106,2		Pt 196,7	
Li 7,0	Na 22,9	K 39		Rb 85,2		Cs 132,7		
Be 9,3			Cu 63,3		Ag 107,7		Au 192,2	
	Mg 23,9	Ca 39,9		Sr 87		Ba 136,8		
					Cd 111,6			
			Zn 64,9				Hg 199,3	

mică a unui element raportată la densitatea elementului în stare liberă).

Pe axa ordonatelor, Lothar Meyer reprezenta volumul atomic iar pe abscisă greutatea atomică. Neluînd în considerare impreciziile existente în măsurarea maselor atomice utilizate, apare neîndoielnică periodicitatea variației volumului atomic. În fiecare perioadă se obținea valoarea maximă pentru volumul atomic al metalului alcalin și fiecare membru al grupei date ocupa un loc determinat în perioada corespunzătoare.

Acceptarea și dezvoltarea ulterioară a sistemului periodic dat de Mendeleev este cauzată mai ales de faptul că savantul rus, convins că descoperise o lege generală a naturii, a căutat să pună în valoare caracterul predictiv al legii prin descrierea proprietăților elementelor, corectarea unor mase atomice pe aceste baze ş.a.m.d. pe cînd L. Meyer era mult prea rezervat și prea prudent.

L. Meyer era oarecum stupefiat de îndrăzneala lui Mendeleev de a schimba masele atomice atunci acceptate „pe asemenea baze instabile". Acest lucru l-a determinat probabil ca în 1883, lui Tubingen, împreună cu Karl Seubert să întreprindă un nou calcul al tuturor „greutăților atomice" pentru elementele cunoscute*.

Deoarece a fost mereu precupat de măsurarea valorii proprietăților fizice ale elementelor și combinațiilor chimice și a factorilor fizici care determină anumite procese chimice, Lothar Mayer este considerat ca unul din precursorii dezvoltării chimiei fizice ca domeniu independent de cercetare și învățămînt. De aceea, în 1895, la dispariția sa, revista „Zeitschrift für Physikalische und Allgemeine Chemie", în care a publicat multe din lucrările sale, caracterizate prin foarte multă rigurozitate, i-a adus un bine meritat omagiu.

* Importanța preciziei în determinarea acestei mărimi fundamentale a determinat constituirea în 1900 a „Comisiei internaționale pentru greutățile atomice" care publică anual tabele de mase atomice, a căror validitate este considerată generală.

„După cît se vede viitorul nu amenință sistemul periodic cu distrugere, ci numai rearanjare și dezvoltare îi promite.“

D.I. Mendeleev (1905)

4. SISTEMATIZAREA FACE VOGĂ: O SUTĂ DE TABELE PENTRU MAI PUȚIN DE O SUTA ELEMENTE

Sistemul periodic, fiind construit pe baza proprietăților celor mai generale ale atomilor elementelor, își găsește expresia vizuală în forma de tabel periodic.

Să urmărim schimbarea treptată în timp a *formei* sistemului periodic, adică evoluția ei. Vom constata că după tabelul publicat de Mendeleev, în 1871, au apărut o puzderie de forme de exprimare grafică ce căutau să redea legea periodicității în concordanță cu schimbarea *conținutului* lui, pe măsură ce se descopereau noi elemente.

Numai pînă la sfîrșitul secolului al XIX-lea, în afara celor trei elemente prezise de Mendeleev, au fost descoperite cinci gaze inerte: He, Ne, Ar, Kr, Xe și trei elemente din grupa pămînturilor rare: Ce, Er,Pr. Ca urmare a cercetărilor soților Pierre și Marie Sklodovska-Curie, privind radioactivitatea, au fost izolate și caracterizate și cinci elemente radioactive: Ra, Po, Ac, Pa, Rn.

Sînt semnalate în literatura de specialitate aproape o sută de asemenea încercări, realizate de cercetători din diverse țări, cu scopul de a exprima într-o formă modernă principalele aspecte ale legii periodicității. Unele dintre acestea sînt foarte subtile, urmărind trecerea de la reprezentările bidimensionale (tabele, grafice) la reprezentări mai complicate, în sisteme tridimensionale: de la spirala plană la spirala răsucită pe suprafața unui con, de la plan la piramidă (sau cilindru), la 2 spirale legate una de alta etc.

Una din cele mai detaliate și mai interesante analize a formelor de sistem periodic aparține lui S.I. Tomkeieff. El

arată că principala caracteristică a atomului, numărul atomic, determină forma de bază a tabelului — o suprafață pe care sînt ordonate elementele. Orice tip normal de sistem periodic constă, de fapt, dintr-o rețea făcută din două seturi de linii (corespunzătoare perioadelor și grupelor) și trebuie să satisfacă patru cerințe: de continuitate, periodicitate, vizibilitate și reflectare a proprietăților atomului. În acest sens, tipurile de sistem periodic se pot reduce la trei: rectiliniare, helicoidale și spirale. Formele rectiliniare sînt deficitare din punct de vedere al continuității, dar au avantajul celei mai bune vizibilități. Tipurile helicoidale sînt deficitare doar din punct de vedere al vizibilității. Tomkeieff consideră că tipul spirală întrunește toate cele patru calități menționate, totuși utilizarea acestui tip n-a intrat în tradiția predării chimiei în școli sau universități, probabil datorită faptului că interpretarea datelor conținute în această reprezentare este dificil de realizat.

Dintre formele liniare, trei au cunoscut o răspîndire mai mare. O variantă foarte utilizată, pînă în anii 1960, era așa numita *formă scurtă* a sistemului periodic (v. tabel 4.1.), practic puțin diferită de cea care a fost publicată de Mendeleev, în ediția a 8-a, a Bazelor chimiei din 1906. Generații întregi de chimiști au studiat bazele chimiei anorganice după această formă. Gradul de cunoaștere al vecinătății unui element era verificat, uneori, după această formă, prin probleme-exerciții care mimau mișcarea calului pe tabla de șah*. De altfel, această formă are un caracter compact, care permitea astfel de problematizări. Foarte mulți reprezentanți ai școlii sovietice de chimie o recomandă și azi (completată cu noile elemente descoperite) fără a putea fi acuzați de conservatorism. Ei sînt de părere că această formă redă, în ansamblu, un tablou just al corelațiilor dintre elemente, deși, în detalii, conține niște erori, deoarece nu toate legăturile reflectate de ea corespund realității. (De exemplu, nu este pe deplin justificată, separarea elementelor grupei a

* Plecînd din căsuța elementului beriliu se execută o mișcare corespunzătoare mișcării calului pe tabla de șah descriind întîi latura mare a lui L spre dreapta, urmată de mișcarea finală spre partea de jos a tabelului periodic. Se cere Z elementului final, identificarea acestuia și precizarea grupei și homologiei elementului ($R.Z_{init} = 4$; $4 + 2 = 6$ $6 + 8 = 14$ $Z_{inf} = 14 \Rightarrow$ Si, grupa a IV-a principală, homolog superior al carbonului).

TABEL 4.1

PERIOADA	NUMAR ELEMENTE IN PERIOADA	RINDURI	GRUPELE I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
I	$2 \cdot 1^2$	1	(H)	(He)					$H^{1}_{1,0078}$		$He^{2}_{4,003}$
II	$2 \cdot 2^2$	2	$Li^{3}_{6,940}$	$Be^{4}_{9,02}$	$B^{5}_{10,82}$	$C^{6}_{12,01}$	$N^{7}_{14,008}$	$O^{8}_{16,00}$	$F^{9}_{19,00}$		$Ne^{10}_{20,183}$
III	$2 \cdot 2^2$	3	$Na^{11}_{22,997}$	$Mg^{12}_{24,32}$	$Al^{13}_{26,97}$	$Si^{14}_{28,08}$	$P^{15}_{30,98}$	$S^{16}_{32,06}$	$Cl^{17}_{35,457}$		$Ar^{18}_{39,944}$
IV	$2 \cdot 3^2$	4	$K^{19}_{39,096}$	$Ca^{20}_{40,08}$	${}^{21}_{45,10}Sc$	${}^{22}_{47,90}Ti$	${}^{23}_{50,95}V$	${}^{24}_{52,01}Cr$	${}^{25}_{54,93}Mn$	${}^{26}_{55,84}Fe$ ${}^{27}_{58,94}Co$ ${}^{28}_{58,69}Ni$	
		5	${}^{29}_{63,57}Cu$	${}^{30}_{65,38}Zn$	$Ga^{31}_{69,72}$	$Ge^{32}_{72,60}$	$As^{33}_{74,91}$	$Se^{34}_{78,96}$	$Br^{35}_{79,916}$		$Kr^{36}_{83,7}$
V	$2 \cdot 3^2$	6	$Rb^{37}_{85,48}$	$Sr^{38}_{87,63}$	${}^{39}_{88,9}Y$	${}^{40}_{91,22}Zr$	${}^{41}_{92,91}Nb$	${}^{42}_{95,95}Mo$	${}^{43}_{99}Tc$	${}^{44}_{101,7}Ru$ ${}^{45}_{102,91}Rh$ ${}^{46}_{106,7}Pd$	
		7	${}^{47}_{107,89}Ag$	${}^{48}_{112,41}Cd$	$In^{49}_{114,76}$	$Sn^{50}_{118,70}$	$Sb^{51}_{121,76}$	$Te^{52}_{127,61}$	$J^{53}_{126,92}$		$Xe^{54}_{131,3}$
VI	$2 \cdot 4^2$	8	$Cs^{55}_{132,91}$	$Ba^{56}_{137,36}$	${}^{57}_{138,91}La^{*}$	${}^{72}_{178,6}Hf$	${}^{73}_{180,88}Ta$	${}^{74}_{183,92}W$	${}^{75}_{186,31}Re$	${}^{76}_{190,2}Os$ ${}^{77}_{193,1}Ir$ ${}^{78}_{195,23}Pt$	
		9	${}^{79}_{197,2}Au$	${}^{80}_{200,61}Hg$	$Tl^{81}_{204,39}$	$Pb^{82}_{207,21}$	$Bi^{83}_{209,00}$	Po^{84}	$At^{85}_{[210]}$		Rd^{86}_{222}
VII	PERIOADA INCOMPLETA		$Fr^{87}_{[223]}$	$Ra^{88}_{226,05}$	${}^{89}_{[227]}Ac^{**}$	104 Ku	105 Ha	106			
OXIZII SUPERIORI			R_2O	R_2O_2	R_2O_3	R_2O_4	R_2O_5	R_2O_6	R_2O_7	R_2O_8	R
HIDRURILE SUPERIOARE			—	—	—	RH_4	RH_3	RH_2	RH_1	—	

58 - 71 LANTANOIDE *	$Ce^{58}_{140,12}$	$Pr^{59}_{140,907}$	$Nd^{60}_{144,24}$	$Pm^{61}_{[145]}$	$Sm^{62}_{150,35}$	$Eu^{63}_{151,96}$	$Gd^{64}_{157,25}$	$Tb^{65}_{158,924}$	$Dy^{66}_{162,50}$	$Ho^{67}_{164,93}$	$Er^{68}_{167,20}$	$Tm^{69}_{168,934}$	$Yb^{70}_{173,04}$	$Lu^{71}_{174,97}$
90 - 103 ACTINOIDE **	$Th^{90}_{232,038}$	$Pa^{91}_{[231]}$	$U^{92}_{238,03}$	$Np^{93}_{[237]}$	$Pu^{94}_{[242]}$	$Am^{95}_{[243]}$	$Cm^{96}_{[247]}$	$Bk^{97}_{[247]}$	$Cf^{98}_{[249]}$	$Es^{99}_{[254]}$	$Fm^{100}_{[253]}$	$Md^{101}_{[256]}$	$(No)^{102}_{[256]}$	$Lr^{103}_{[257]}$

VIII-a în triade, unele elemente din această grupă nu pot atinge starea de oxidare 8, în raport cu oxigenul).

Una din cele mai populare forme rectiliniare, ușor accesibile reprezentării, este forma cu perioadele lungi, desfășurate, sau *forma lungă a sistemului periodic* (v. tabel 4.2). Aceasta a fost propusă prima dată de Rang, în 1893, și ameliorată ulterior de Alfred Werner în 1905. După afirmațiile lui N.Bohr ea se pretează foarte bine pentru rezumarea proprietăților fizice, chimice și geochimice generale ale elementelor, corespunzător cu progresele atinse în domeniul cunoașterii structurii electronice a atomilor. Comparînd acest tabel cu cel dat de Mendeleev, în 1871, constatăm că subgrupele tabelului lui Mendeleev sînt aici separate.

Aceasta are drept consecință obținerea a 18 coloane, numite *familii*, care reflectă, după cum va reieși din următorul capitol, ocuparea subnivelelor de energie ale atomilor, notate prin literele *s, p, d* cu 2, 6, respectiv 10 electroni. Elementele fiecărei coloane sînt analoage.

Grupa a VIII-a conținînd triada ferului (Fe, Co, Ni) și metalele platinice (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) este așezată în centrul tabelului, separînd 7 subgrupe A de 7 subgrupe B. Gazele inerte sînt așezate în extrema dreaptă a tabelului, deoarece, cum vom vedea de asemenea în capitolul următor, le corespunde completarea subnivelelor de energie *s, p* exterioare. Cele 7 rînduri orizontale se numesc *perioade*, ele conținînd, în ordine, 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32 elemente: deci în total 118 elemente, din care, în prezent, sînt cunoscute 106 elemente. Pentru concizia tabelului, cîte 14 elemente din perioada a 6-a și 7-a care corespund grupei a III-a sînt așezate sub partea principală a tabelului, constituind seria lantanoidelor și respectiv a actinoidelor. Această formă, desigur, nu este perfectă, dar are avantajul de a fi în bună concordanță cu structura electronică a atomilor din sistemul periodic, fapt care va rezulta din capitolul 6. Ea reflectă clar asemănările, deosebirile și mersul variației proprietăților chimice și fizice ale elementelor.

O formă de tabel de utilizare mai redusă, dar în concordanță cu teoria structurii electronice a atomilor (v. cap. 6), este cea în *formă de scară* a sistemului periodic, propusă de N. Bohr și J.J. Thomson, redată în tabelul 4.3.

În examinarea ulterioară a structurii electronice a atomilor ne vom baza, îndeosebi, pe forma lungă a sistemului periodic.

TABEL 4.2

FORMA LUNGA A SISTEMULUI PERIODIC A ELEMENTELOR

I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII	VIII	VIII	B	B	III B	IV B	V B	VI B	VII B		GAZE INERTE
								1 H 1,00797									2	2 He 4,0026
3 Li 6,939	4 Be 9,00122											5 B 10,811	6 C 12,01115	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984	2 8	10 Ne 20,183
11 Na 22,9898	12 Mg 24,312											13 Al 26,9813	14 Si 28,086	15 P 30,9738	16 S 32,064	17 Cl 35,453	2 8 8	18 Ar 39,948
19 K 39,102	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,90	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,9380	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,71	29 Cu 63,546	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	2 8 18 8	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,905	40 Zr 91,22	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc [99]	44 Ru 101,07	45 Rh 102,905	46 Pd 106,4	47 Ag 107,868	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,9044	2 8 18 18 8	54 Xe 131,30
55 Cs 132,905	56 Ba 137,34	57 La 138,91	72 Hf 178,49	73 Ta 180,948	74 W 183,85	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,09	79 Au 196,967	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 208,980	84 Po [210]	85 At [210]	2 8 18 32 18 8	86 Rn [222]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	104 Ku [264]	105 Ha	106													

LANTANOIDE	58 Ce 140,12	59 Pr 140,907	60 Nd 144,24	61 Pm [145]	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,924	66 Dy 162,50	67 Ho 164,930	68 Er 167,20	69 Tm 168,934	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
ACTINOIDE	90 Th 232,038	91 Pa [231]	92 U 238,03	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [249]	99 Es [254]	100 Fm [253]	101 Md [256]	102 (No) [256]	103 Lr [257]

FORMA IN SCARA A TABELULUI PERIODIC
(BOHR si THOMSON)

TABEL 4.3

1	2
H	He

3	4	5	6	7	8	9	10
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne

11	12	13	14	15	16	17	18
Na	Mg	Al	Si	P	S	C	Ar

19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe

55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	–	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	–	Rd

87	88	89	90	91	92
–	Ra	Ac	Th	Ra	U

„Știința este un bun comun. Recunoscînd calea experimentală ca singura adevărată, eu singur am verificat ce am putut și am dat în mîinile tuturor posibilitatea de a verifica sau a nega legea.“

D.I. Mendeleev

5. BAZELE CLASIFICĂRII ELEMENTELOR

Am arătat că, pentru gîndirea chimică de avangardă, încheierea lucrărilor congresului de la Karlsruhe a însemnat triumful teoriei atomo-moleculare. Acceptînd teza că substanța are o structură atomo-moleculară, oamenii de știință din acel timp nu aveau nici o idee clară despre structura unităților din care este constituită molecula, adică despre structura atomului.

În această situație se puneau următoarele întrebări:

Atomul este un sîmbure compact de substanță care își merită numele, adică nu se mai poate divide, sau este alcătuit din particule și mai mici de substanță?

Dacă atomul este alcătuit din mici particule, ce determină diferențele între atomii elementelor chimice: *natura* acestor particule componente sau *numărul* lor?

Marea lege a naturii descoperită de D.I. Mendeleev, periodicitatea proprietăților chimice în funcție de masa atomică, punea în evidență existența unei legături între toate elementele, deci între toate tipurile de atomi existente în Univers. În acest sens, sistemul periodic constituia un imbold pentru cercetarea structurii atomului, deoarece devenea clar că *atomii diferitelor elemente sînt alcătuiți din numere diferite de particule constitutive identice.* Acest fapt fusese remarcat încă de Mendeleev într-una din ultimele ediții ale „Bazelor chimiei“: „Este ușor de presupus, dar încă nu este posibil să dovedim, că atomii corpurilor simple sînt, de fapt, substanțe complexe, formate prin adunarea unor părți mai mici *(ultimate)* și că atomul este indivizibil doar prin forțe chimice obișnuite.“

Deși spre sfîrșitul secolului al XIX-lea legea periodicității era unanim recunoscută, unele inversiuni în ceea ce privește așezarea în ordinea masei atomice crescătoare (perechile: Co, Ni și Te, I din tabelul 3.3) nu păreau simple excepții care confirmă regula. Era neclară situația în sistem a grupei a VIII-a B, a pămînturilor rare, a grupei gazelor inerte. Se putea face presupunerea că în structura atomilor rezidă ceva care determina periodicitatea, în mod univoc.

Răspunsul la întrebările formulate la începutul acestui capitol a necesitat înmănunchierea eforturilor multor fizicieni și chimiști, în vederea elucidării structurii atomului și a relevării bazelor fizice ale clasificării periodice.

Michael Faraday, fizicianul englez autodidact, care a avut tăria să se ridice de la umila condiție de vînzător de ziare la aceea de profesor al Institutului Regal din Londra, s-a ocupat, prin anii 1830, cu studiul fenomenelor ce apar ca urmare a trecerii curentului electric prin soluții. Folosind un montaj simplu (v. fig. 5.1) el a observat că la trecerea curentului

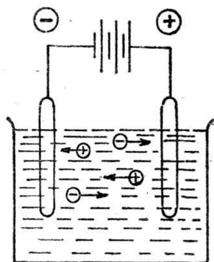


Fig. 5.1. Mișcarea dirijată a ionilor prin soluție la trecerea curentului electric.

electric prin soluțiile conductoare, la electrozi se separau anumite substanțe în funcție de natura substanței dizolvate aflate în soluția supusă experimentului. Masa substanței separate la electrozi (mărime măsurabilă) era întotdeauna comparabilă cu cantitatea de sarcină electrică transportată în același interval de timp prin soluție, fiind valabilă relația:

$$\frac{q}{m} = \frac{F}{m} \cdot n \tag{5.1}$$

unde F — numărul lui Faraday ($9{,}649 \cdot 10^4$C)
M — masa atomică sau moleculară a substanței
n — număr întreg 1, 2, 3
q/m — cantitatea de electricitate raportată la masa substanței depuse.

Analizînd consecințele acestei expresii, rezultă că sarcina transportată de un atom sau o moleculă se determină prin raportul $\frac{F \cdot n}{N}$ unde N — numărul lui Avogadro ($6{,}023 \cdot 10^{23}$).

Mai departe, se poate deduce că cea mai mică sarcină transportată de un atom sau moleculă, numită *sarcina elementară* sau electron va fi:

$$e = \frac{F}{N} = \frac{9{,}64 \cdot 10^4}{6{,}02 \cdot 10^{23}} \text{ C/kmol} = 1{,}6 \cdot 10^{-19} \text{C}$$

Atomul sau molecula care transportă o sarcină se numește *ion* (cuvîntul ion, în limba greacă, înseamnă călător).

Sarcina ionului poate fi numai multiplu întreg al sarcinii elementare.

Ulterior, o mulțime de cercetători au fost atrași de studiul descărcărilor electrice în gaze rarefiate urmărind obținerea unor informații directe asupra ionilor. Dacă într-un tub de sticlă ce conține un gaz la presiune joasă și doi electrozi conectați la o sursă externă de curent continuu (de ordinul a 10^4V) se închide circuitul, apare o descărcare electrică luminiscentă, însoțită de trecerea unui curent electric măsurabil. Practicînd orificii în catod (v. fig. 5.2) s-au putut observa în spatele catodului niște fascicule de radiații. Acestea au fost numite *raze catodice* și *raze canal*, după cum proveneau din catod (electrodul negativ) sau de la canalul practicat în catod. Din felul și mărimea deviației fasciculelor în cîmp electric și magnetic s-a dedus că aceste radiații transportă sarcină electrică. Fizicianul englez J.J. Thomson a observat

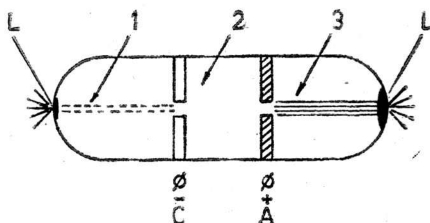


Fig. 5.2. Tub cu descărcare luminiscentă la presiune joasă. *L* — luminiscență, *C* — catod, *A* — anod, 1 — radiații canal, 2 — regiune de descărcare, 3 — radiații catodice.

că razele catodice sufereau aceleași deviații în cîmpuri electrice și magnetice, indiferent de natura gazului care umplea tubul. După experimente foarte minuțioase el a ajuns la determinarea raportului q/m numit *sarcină specifică* al purtătorilor de sarcină din radiația catodică:

$$q/m = -1{,}76 \cdot 10^{11} \mathrm{C/kg} \qquad (5.3.)$$

Această sarcină specifică enormă nu se putea atribui decît unei particule avînd sarcina egală, de semn opus, cu a celui mai mic ion cunoscut, ionul de hidrogen, dar cu masa de cîteva mii de ori mai mică. Acestei particule i s-a dat numele de *electron*. Ulterior s-a confirmat că particulele puse în evidență în efectele fotoelectrice* și termoionice** au aceleași caracteristici cu cele constituente ale radiației catodice***. De aici Joseph John Thomson a tras concluzia că *electronul este un constituent universal al tuturor atomilor*, dar că numărul electronilor diferă de la un atom la altul. Mai mult, deoarece atomul este neutru din punct de vedere electric înseamnă că el trebuie să conțină o sarcină pozitivă care să compenseze sarcina negativă, însumată, a electronilor pe care-i conține.

Gîndirea cercetătorilor s-a îndreptat, în continuare, spre imaginarea unor modele ale structurii atomului, care să explice modul de distribuție al acestor două sarcini în masa atomului. Pentru explorarea structurii acestui univers necunoscut, atomul, de mare ajutor au fost datele obținute din experiențele asupra *radioactivității*. La granița dintre secolele al XIX-lea și al XX-lea prin lucrările savanților Henri Becquerel și îndeosebi a soților Marie și Pierre Curie, radioactivitatea a început să-și dezvăluie tainele.

Esența fenomenului constă în faptul că unele elemente grele ca: uraniu, toriu, precum și elementele descoperite de ei, radiu, poloniu și actiniu (Ra, Po, Ac), se dezintegrează spontan, adică emit radiații care impresionează placa fotografică și ionizează aerul înconjurător, transformîndu-se în alte

---

* Efectul fotoelectric corespunde emisiei de electroni a diferitelor substanțe iluminate. Mărimea efectului fotoelectric poate fi utilizată fie pentru determinarea lucrului de extracție al electronilor, cînd se cunoaște intensitatea radiației luminoase, fie pentru determinarea acestei ultime mărimi, cunoscînd lucrul de extracție.

** Efectul termoelectronic corespunde emisiei de electroni a corpurilor aduse prin încălzire la incandescență.

*** Caracteristicile electronului sînt: $m_e = 9{,}100 \cdot 10^{-31}$ kg; $e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C; $e/m_e = -1{,}7589 \cdot 10^{11}$ C/kg.

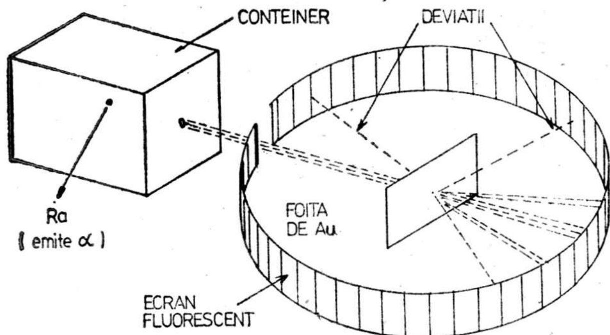


Fig. 5.3. Schema de principiu pentru observarea împrăștierii particulelor α.

mici. Ernest Marsden, un tînăr fizician, aflat la specializare în laboratorul lui E. Rutherford, refăcînd experiențele, a stabilit că un număr extrem de mic din numărul total de particule erau puternic deviate. Practic, numai o particulă din 20 000 se întoarce în direcția inițială ca și cum ar fi fost respinsă de o particulă de masă mare și volum mic avînd sarcină pozitivă (nucleul).

În urma studiului acestor fenomene, a trebuit să se admită o structură lacunară a atomului care explica ciocnirile tipice pentru particulele α, conform figurii 5.4.

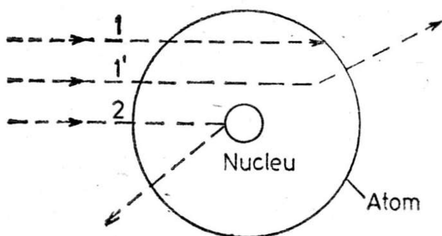


Fig. 5.4. Structura lacunară a atomului bazată pe traiectoriile și ciocnirile tipice. 1. particule nedeviate; 1'. particule α deviate sub unghiuri mici; 2. particule α respinse.

Se putea admite existența următoarei proporții:

$$\frac{\text{Număr particule deviate}}{\text{Număr particule incidente}} =$$

$$= \frac{A_n \text{ (suprafața nucleului)}}{A_a \text{ (suprafața globală a atomului)}} = 10^{-8} \quad (5.4)$$

$A_n = 10^{-8} A_a$

Deoarece diametrul atomului se putea estima la 10^{-8} cm, rezultă o suprafață a atomului de $\sim (10^{-8})^2$ cm^2, ceea-ce implică faptul că suprafața efectivă a nucleului este 10^{-24} cm^2 și diametrul nucleului $\sim 10^{-12}$ cm^2. Deci, concentrarea materiei în masa nucleului este așa de mare, încît diametrul nucleului este $1/10^5$ din diametrul atomului. De la această experiență istorică, inițiată de E. Rutherford, pînă la *modelul planetar al atomului* nu mai era decît un singur pas spre un nou mod de a gîndi în fizică. Conform acestui model se propuneau următoarele:

În centrul atomului este dispus nucleul încărcat pozitiv iar în jurul lui se rotesc, pe diverse orbite, electronii. Dacă sarcina nucleului este $+Z$, iar sarcina unui electron este $-C$ în atom sînt Z electroni, pentru ca atomul să fie neutru din punct de vedere electric.

Dar, conform concepțiilor fizicii clasice un corp încărcat în mișcare circulară (electronul) emite necontenit unde electromagnetice și pierzînd energie își micșorează distanța față de centrul de rotație. Electronul ar trebui, în final, să cadă pe nucleu! Pentru a explica contradicțiile acestui model planetar despre atom, fizicianul Niels Bohr, în 1913, face observația că atomii sînt sisteme stabile, ei neemițînd energie decît în anumite condiții de excitare*. De aceea, el își elaborează calculele asupra acestui sistem planetar pe două postulate:

1. Atomii pot exista numai într-o serie de stări de energie numite „staționare", dispuse într-un șir discret, cuantificat:

$$E_1 < E_2 < E_3 < E_4 < E_5 \ldots < E_n < E_k$$

---

* Excitate în flacără, arc sau scînteie electrică, foarte multe elemente emit niște *spectre* formate din serii de *linii spectrale* cu lungimi de undă definite, distincte, studiate cu ajutorul unor aparate numite *spectroscoape*.

Studiul spectrelor de emisie s-a dezvoltat, încă din 1860, așa cum s-a arătat în capitolul 3, în scopuri analitice.

Orbitele electronilor corespunzătoare acestor stări staționare sînt de asemenea cuantificate (Acesta este de fapt postulatul adițional).

2. Atomii emit sau absorb energie la trecerea dintr-o stare staționară E_1 în alta E_2. Frecvența cuantei emise sau absorbite este dată de relația:

$$\Delta E = E_1 - E_1 = h\nu \qquad (5.5)$$

unde $h = 6{,}67 \cdot 10^{-27}$ ergi $\cdot$ s (constanta lui Planck)
Dacă $E_2 > E_1$ — emisie
$E_2 < E_1$ — absorbție

Pe baza acestor postulate, N. Bohr a efectuat calculul pentru modelul planetar al atomului. El obține o expresie a energiei electronului pe orbită dependentă de patratul sarcinii nucleului și calculează frecvența radiației emise în spectrele atomice, mărime care coincide cu cea observată experimental în cercetările de spectroscopie. Din postulatul al doilea al lui Bohr rezultă că frecvența ν a liniei din spectrul de emisie al hidrogenului este dată de relația:

$$\nu = \frac{E_f - E_i}{h} = \frac{me^4z^2}{8h^3\varepsilon_0^2}\left[\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right] \qquad (5.6)$$

unde m — masa electronului
h — constanta lui Planck
ε_0 — permitivitatea vidului
n_i, n_f — numerele cuantice principale (corespunzătoare orbitelor staționare inițiale și finale de energie E_i respectiv E_f. Expresia $\frac{me^4}{8h^3\varepsilon^2}$ oferă posibilitatea de calcul teoretic a valorii constantei Rydberg, determinabilă empiric din studiul spectrelor.

Dependența expresiei energiei de sarcina nucleului atomic a putut fi observată din spectrele Rőntgen.

La sfîrșitul acestui generos secol al XIX-lea, Wilhem Conrad Rőntgen a observat că dacă anticatodul unui tub de forma celui indicat în figura 5.5. este bombardat cu electroni rapizi, atunci apar niște radiații noi, de natură necunoscută (de aceea numite și radiații X), care prezintă frecvența cea mai mare (și deci lungimea de undă minimă) dintre toate radiațiile observate în spectrele atomice. Radiațiile Rőntgen sînt de două tipuri. Un tip de radiații se caracterizează prin *spectru continuu*, similar cu cel reprezentat

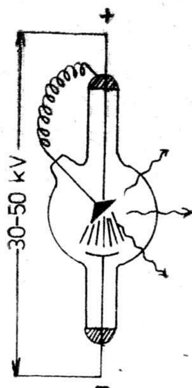


Fig. 5.5. Tub Röntgen.

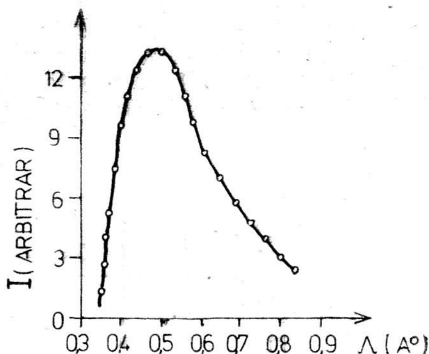


Fig. 5.6. Spectrul Röntgen continuu al W la 35 kV.

în figura 5.6. Energia maximă a spectrului continuu corespunde diferenței de potențial aplicată electronilor prin accelerare.

Peste spectrul continuu se suprapune adesea un *spectru caracteristic*. Acest spectru este dependent de materialul cu care este acoperit anticatodul, dar independent de potențialul cîmpului accelerator pînă la o anumită valoare. Un astfel de spectru este arătat în figura 5.7 pentru molibden.

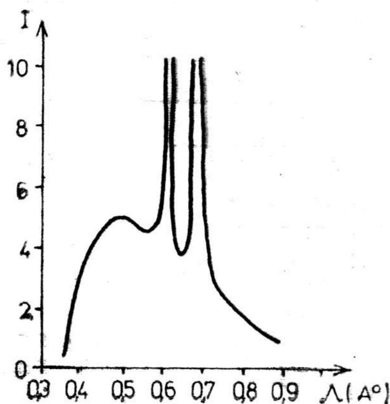


Fig. 5.7. Spectrul Röntgen caracteristic al molibdenului suprapus peste spectrul continuu.

În 1913, tînărul fizician englez Henry J. G. Moseley a studiat spectrele de raze X a 38 de elemente. El a utilizat un spectrometru de tip Bragg, reprezentat în figura 5.8. Din analiza liniilor caracteristice el a observat posibilitatea de a le separa, în două serii, după ordinea crescătoare a lungimii de undă. Dacă spectrele elementelor erau dispuse și comparate după

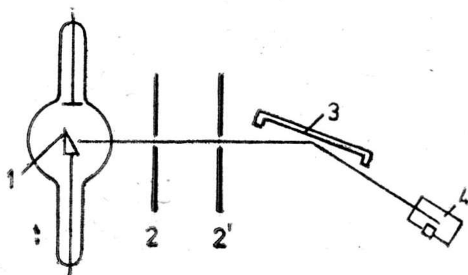


Fig. 5.8. Schema spectrometrului Bragg. 1 — anticatod; 2,2′ — ecrane; 3 — cristal; 4 — dispozitiv de înregistrare a razelor X.

ordinea creșterii masei atomice ale acestora se observă că pentru fiecare element radiația X constă din două linii K_α, K_β (v. figura 5.9). Lungimea de undă a radiației caracteristice se micșora proporțional cu mărirea numărului atomic al elementului din tabelul lui Mendeleev. În 1913 existau trei perechi de elemente unde erau operate inversiuni

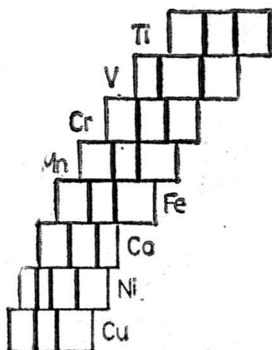


Fig. 5.9. Liniile Röntgen Kα și Kβ ale diferitelor elemente observate de Moseley.

față de ordinea creșterii masei atomice: **Ar** și **K**, **Co** și **Ni**; **Te** și **I**.

Cu ajutorul spectrelor radiației *X*, caracteristice, *H.*Moseley a arătat că deși nu se respecta ordinea de dispunere după creșterea masei atomice, elementele sînt aranjate corect în raport cu numărul atomic.

Numărul atomic din tabelul lui Mendeleev se vădea a fi o proprietate de valoare mai mare decît masa atomică. Probabil că el reprezenta baza unei înțelegeri mai profunde a sistemului periodic. Pe cale empirică, H. Moseley a găsit o dependență liniară între frecvența ν a radiației *X* caracteristice și numărul atomic *Z* al elementului:

$$\sqrt{\nu} = K(Z - k) \qquad (5.7)$$

unde *K* și *k* sînt constante stabilite experimental.

Moseley a verificat această relație reprezentînd $\sqrt{\nu}$ ca funcție de *Z* (v. figura 5.10).

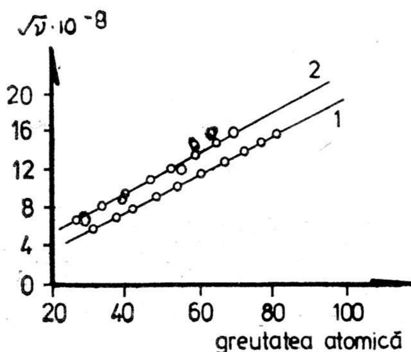


Fig. 5.10. Relația dintre frecvențele liniilor Rőntgen caracteristice și numerele de ordine (1) respectiv greutatea atomică (2).

Pentru explicarea dependenței puse în evidență, *H.* Moseley a preluat rezultatele teoriei asupra structurii atomului pe care tocmai o dezvoltase N. Bohr. În conformitate cu modelul atomului descris de Bohr, radiația Rőntgen trebuia să apară în urma saltului electronului pe nivelele interioare ale atomului (de la *n* egal cu 1 pînă la *n* — 2). În aplicarea relației (5.7) la un atom greu trebuie utilizată *sarcina nucleară efec-*

tivă. Sarcina nucleară efectivă este cea care acționează asupra unui electron în atomul multielectronic și este mai mică decît sarcina nucleului. Aceasta din cauza acțiunii ecranante, de micșorare a forței de atracție a nucleului de către electronii dispuși intermediar între nucleu și electronul considerat. Acest efect de ecranare al electronilor, așezați mai apropiat de nucleu decît electronul considerat, se traduce global printr-o scădere a sarcinii nucleare și este dată de relația

$$Z_{ef} = Z - S \tag{5.8}$$

unde Z_{ef} este sarcina nucleară efectivă

S — constanta de ecranare, care se poate calcula și ea după anumite reguli (v. capitolul 7).

Atunci frecvența ν a unei linii este dată de relația:

$$\nu = \frac{me^4}{8h^3 \cdot \varepsilon_0^2}(Z - S)^2\left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right] \tag{5.9}$$

Deoarece pentru linia K mărimea $\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3}\left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right]$ este aproximativ constantă; expresia respectivă se poate nota cu K^2 iar relația (5.9) ia forma:

$$\nu = K^2(Z - S)^2 \tag{5.10}$$

Deci

$$\sqrt{\nu} = K(Z - S) \tag{5.11}$$

Moseley a regăsit astfel, ca formă, relația (5.6) obținută de el pe cale empirică și sensul fizic al constantelor K și k. El a ajuns la concluzia că *numărul atomic este egal cu numărul de sarcini pozitive în nucleul atomului și cu numărul electronilor din atom*. Devenise posibil să se prezică, cu o mare exactitate, locul în sistem al elementelor necunoscute; se clarificaseră inversiunile semnalate.

Ca urmare a experimentelor privind determinarea sarcinilor nucleare, în 1914, cînd numărul elementelor cunoscute era 86 (din 92) s-a văzut că din sistem lipseau elementele cu $Z = 43, 61, 72, 75, 85, 87$. Problema succesiunii și individualității* chimice a elementelor din grupa pămînturilor

---

* Fiecare element chimic se caracterizează prin valoarea lui Z; deci, pămînturile rare sînt 14 elemente chimice cu Z variind între 58 – 71.

rare, foarte controversată prin anii 1902, a fost argumentată cu ajutorul relației lui H. Moseley. Devenea clar că perioada întîi conținea două elemente, a doua și a treia cîte 8 elemente, perioada a patra și a cincia cîte 18 elemente, iar a șasea 32 elemente. Devenise posibilă o formulare mai riguroasă, și azi acceptată, a legii periodicității: „Proprietățile elementelor se află în dependență periodică de numerele lor de ordine".

Dar H. Moseley, acest fizician talentat, a dispărut prematur, pe cîmpurile de luptă, la începutul primului război mondial.

În același an, 1913, care preceda dramele primei conflagrații mondiale, trei cercetători, F. Soddy, K. Fayans și A.S. Russel, în mod independent, s-au preocupat de „legalizarea" situației elementelor radioactive în sistemul periodic. Numărul elementelor radioactive făcînd parte din trei serii naturale de dezintegrare (seria toriului, a uraniului și a actiniului) era de 30 în 1913. Se părea că pentru atîtea noi pretendente nu vor fi căsuțe libere în sistemul periodic. Studiind natura elementelor radioactive și a produselor de dezintegrare, în corelație cu locul posibil în sistem după proprietățile chimice, s-au făcut următoarele observații:

— în cazul dezintegrării α se observă totdeauna o deplasare a elementului obținut (elementul fiu) cu două căsuțe spre stînga față de elementul radioactiv inițial (elementul tată).

— în cazul cînd elementul radioactiv este emițător β are loc o deplasare spre dreapta cu numai o căsuță în sistem. Aceste două observații fundamentale au fost numite *legile deplasării*.

Încercînd integrarea celor 30 de elemente pe 11 locuri goale ale tabelului periodic s-a observat că în aceeași căsuță revin mai multe elemente. Aceste elemente „concurente", deși erau deosebite în ceea ce privește masa atomică, erau foarte asemănătoare ca proprietăți chimice. F. Soddy, care în descoperirea legilor deplasării se servea ca instrument de cercetare de tabelul periodic, a numit aceste elemente *isotope*; adică ocupă același loc, aceeași căsuță în sistem.

Apărea ca firească întrebarea: ce importanță are masa atomică care a reprezentat firul conducător pentru obținerea sistemului periodic?

Se intuia doar că înțelegerea sistemului nu poate fi despărțită de înțelegerea nucleului atomic.

Studiul izotopilor, precum și lămurirea problemelor asupra constituției nucleului atomic (în care este concentrată, conform experiențelor, analizate anterior, lui E. Rutherford întreaga sarcină pozitivă și 99,97% din masa atomului) au impus dezvoltarea unor metode foarte precise pentru determinarea maselor atomice. Determinări de mare precizie de mase individuale ale particulelor se pot realiza cu *spectrograful de masă*. Francis William Aston a realizat prima dată, în 1919, un astfel de aparat, bazat pe devierea traiectoriei ionilor pozitivi, în cîmpuri electrice și magnetice perpendiculare. Ulterior aceste aparate au fost perfecționate în scopul determinării cu o mai mare precizie (de 0,01 ‰) a maselor ionice sau pentru determinarea conținutului procentual al izotopilor dintr-un anumit element. Principiul constructiv al oricărui spectrograf de masă cuprinde o sursă de ioni, o secțiune de analiză a ionilor (în care se suprapun într-un anumit fel cîmpurile electrice și magnetice) și o parte de înregistrare a ionilor care au același q/M (aceeași sarcină specifică). Schema de principiu a unui spectrograf cu deviație de 180° (spectrograf Dempster) în cîmp magnetic este dată în figura 5.11. În măsurători relative, pentru ioni care au aceeași sarcină, se obține în final relația:

$$\frac{M_1}{M_2} = \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2 \qquad (5.12)$$

unde $M_1 M_2$ sînt masele particulelor 1 și 2, iar R este raza cercului descris de particulă, egală numeric cu distanța măsurată dintre fanta de intrare și urma lăsată pe placa fotografică împărțită la doi.

Experimental s-a constatat că masele izotopilor exprimate în unități de masă atomice sînt numere fracționare, foarte apropiate de numere întregi. De aici s-a convenit a se numi *număr de masă*, numărul întreg cel mai apropiat de masă

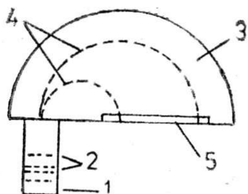


Fig. 5.11. Schema principială a spectrografului Dempster. 1 — sursă de ioni; 2 — fante de colimare; 3 — cameră vidată; 4 — traiectorii ionice în cîmp magnetic; 5 — placă fotografică.

reală a izotopului exprimat în unități de masă atomice și notat cu A. Un izotop, X, va fi caracterizat prin simbolul elementului chimic la care se atașează numărul atomic Z și numărul de masă A ca indici inferior, respectiv superior, astfel: ${}^{A}_{Z}X$

Făcînd corelarea cu descoperirile lui H. Moseley, dacă elementul este caracterizat de numărul de ordine Z și numărul de masă A, legile de deplasare se pot scrie astfel:

pentru emisia α: ${}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{A-4}_{Z-2}X$

pentru emisia β: ${}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{0}_{-1}\beta + {}^{A}_{Z+1}X$

Pe baza noțiunii de izotopie se poate explica de ce masele atomice ale elementelor sînt numere fracționare, masa atomică a unui element chimic fiind dată de relația:

$$M = \sum_{i=1}^{i} C_i M_i \qquad (5.13)$$

unde C_i — concentrația izotopului i

M_i — masa atomică a izotopului i

De exemplu, s-a găsit prin determinări, la spectrograful de masă, că borul, prezent în natură, este un amestec de ${}^{10}_{5}B$ cu masa atomică de 10,013 u.m.a. în proporție de 19,923% și ${}^{11}_{5}B$ cu masa atomică 11,009 u.m.a. în proporție de 80,077%. Astfel, masa medie a unui atom din elementul natural va fi media ponderată a celor două mase și constitue masa *atomică** a borului:

$$1 \text{ atom B} \left(\frac{19{,}923 \text{ atomi } {}^{10}_{5}B}{100 \text{ atomi bor}} \times \frac{10{,}013 \text{ u.m.a.}}{1 \text{ atom } {}^{10}_{5}B} + \right.$$

$$\left. + \frac{80{,}077 \text{ atom} {}^{11}_{5}B}{100 \text{ atomi bor}} \times \frac{11{,}099 \text{ u.m.a.}}{1 \text{ atom } {}^{11}_{5}B} \right) = 10{,}811 \text{ u.m.a.}$$

În laborator se impune lucrul cu cantități de substanță care pot fi cîntărite și văzute, care conțin un număr mare de atomi. Din acest motiv se definește ca standard unitatea denumită *mol*. Un mol de atomi conține $6{,}02 \cdot 10^{23}$ atomi, un mol de electroni conține $6{,}02 \cdot 10^{23}$ electroni. Alegerea numă-

---

* În acest context trebuie făcută distincția ce se impune azi între termenii *masă atomică* și *greutate atomică*.

Greutatea atomică este media ponderată a maselor atomice a elementului din natură. Masa atomică este masa unui anumit nuclid măsurată în scara de greutăți atomice.

rului $6{,}02 \cdot 10^{23}$, cunoscut ca numărul lui Avogadro, ca număr standard are anumite avantaje: permite calcularea masei unui mol de atomi, a unui mol de electroni etc. De exemplu: dacă avem în vedere că atomul de ${}^{12}_{6}C$ are masa $1{,}9924 \cdot 10^{-20}$ g, masa molului de atomi de ${}^{12}_{6}C$ este:

$$1 \text{ mol}^{12}C \cdot \frac{6{,}023 \cdot 10^{23}\ {}^{12}_{6}C \text{ atomi}}{1 \text{ mol}^{12}_{6}C} \cdot 1{,}99 \cdot 10^{-26} = 12{,}00 \text{ g}$$

Astfel prin alegerea valorii de $6{,}02 \cdot 10^{23}$ drept mol, masa molului de ${}^{12}_{6}C$ este numeric egală cu masa atomică exprimată în grame.

Un mol de atomi din orice element are o masă egală cu masa atomică exprimată în grame. Simbolul atomului lor, B, semnifică după caz un atom de bor, sau un mol de atomi de bor.

Acest număr este utilizat în calcularea unor parametri ai particulelor la scară atomică și moleculară.

Deoarece masele reale ale izotopilor s-au dovedit foarte apropiate de numere întregi era normal să se presupună că nucleul este alcătuit dintr-un număr întreg de particule elementare de mase apropiate de unitatea de masă atomică. Existența unor particule încărcate pozitiv, reprezentînd nuclee de hidrogen, se pusese în evidență prin experimentele cu fascicule de raze canal cînd tuburile de descărcare conțineau hidrogen rarefiat!

În 1919, E. Rutherford realizează și prima reacție nucleară. Bombardînd atomi de azot cu particule α a observat în camera Wilson (v. fig. 5.12) că traiectoria particulei α se termină în vîrful unei bifurcații, bifurcație produsă de intersecția traiectoriei nucleului rezultat și a noii particule. Analizînd pe clișeu

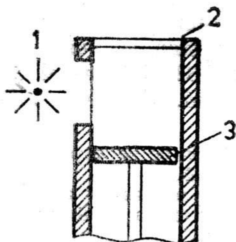
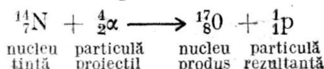


Fig. 5.12. Schema camerei cu ceață — Wilson. 1 — izvor de lumină, 2 — fereastră de observare (unde se face fotografierea); 3 — piston.

modul în care se face interacțiunea și respectînd legea conservării masei și a sarcinii se putea deduce că are loc procesul:



$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}p$$

Particula obținută s-a numit *proton*, deoarece corespunde din punct de vedere al proprietăților nucleului primului atom, hidrogenul (denumit și protiu). Protonul este deci o particulă care intră în constituția nucleului și determină sarcina sa. Dar numai prin existența protonilor nu se poate explica apariția fenomenului de izotopie și nici valoarea masei atomilor elementelor.

Existența unei particule neutre, comune majorității speciilor atomice, a fost prezisă încă din 1920. Studiul reacțiilor nucleare, adică al proceselor induse de interacțiunea între nuclee (sau nuclee cu radiații electromagnetice), s-a extins tot mai mult. În 1930, lucrînd cu ținte de beriliu și bor, într-o serie de experiențe ce decurgeau conform schemei din figura 5.13, soții Irène și Frédéric Jolliot-Curie observă apariția

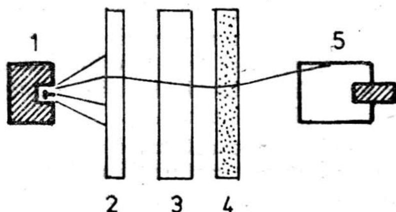
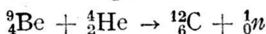


Fig. 5.13. Schema experimentului soților Jolliot-Curie. 1 — Sursa de radiații α, 2 — foiță de Be sau B. 3 — strat de Pb (pentru eliminarea fondului de radiații γ). 4 — parafină, 5 — cameră de ionizare.

unei radiații penetrante. Această radiație imprima un recul puternic protonilor din substanțele ce conțineau mult hidrogen.

James Chadwick reia, în 1932, experimentele soților Irène și Frédéric Curie și arată că radiația penetrantă este constituită din particule neutre de masă foarte apropiată de a protonului.

Reacțiile nucleare corespunzătoare celor două ținte sînt:



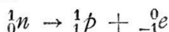
$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n$$



$$^{11}_{5}B + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n$$

Valoarea exactă a masei particulei descoperite, numite *neutron*, $m_n = 1{,}008665$ u.m.a.

S-a dovedit că această particulă nu este stabilă în stare liberă. Ea se dezintegrează conform reacției:



$$^{1}_{0}n \rightarrow ^{1}_{1}p + ^{\ 0}_{-1}e$$

Pe baza acestor date, în 1932, doi savanți, Werner Heisenberg și D.D. Ivanenko, emit o ipoteză despre *structura protono-neutronică a nucleului* care fiind alcătuit din protoni și neutroni trebuie să aibă masa dată de relația:

$$A = Zm_p + (A - Z)m_n \qquad (5.14)$$

Pe baza acestei ipoteze, izotopii unui element au același număr de protoni, dar număr de neutroni diferit. Număr de protoni identic în nucleu semnifică număr de electroni identic în atom, deci aceleași proprietăți chimice cum va rezulta din examinarea capitolelor 6 și 7. Număr de neutroni diferit, adică număr total de *nucleoni* diferit în nucleu semnifică faptul că proprietățile determinate de aceste numere (proprietăți fizice ale izotopilor) sînt diferite. Nucleele care au același număr total de nucleoni (dată fiind apropierea masei protonilor și neutronilor) sînt *izobare*.

Legată de problema constituției protono-neutronice a nucleelor apare problema naturii forțelor nucleare, care determină această coeziune a nucleului, ce depășește forțele de repulsie electrostatică între protoni.

De fapt, proprietățile nucleului sînt determinate de interacțiunea celor Z protoni și $(A - Z)$ neutroni.

Astfel se constată că masa nucleului $M(A, Z)$ determinată experimental este mai mică decît suma maselor nucleonilor constituenți definită conform relației (5.14) și de aici se deduce *defectul de masă* ΔM:

$$\Delta M = Z \cdot m_p + (A - Z)\, m_n - M\ (A, Z) \qquad (5.15)$$

Acesta, conform datelor experimentale, este pozitiv. Mărimea defectului de masă este corelată cu energia de legătură a nucleonilor în nucleu.

Energia de legătură a unui nucleu s-a definit ca energia eliberată cînd se combină Z protoni și $(A - Z)$ neutroni pentru a forma nucleul dat.

Folosind relația echivalenței dintre masă și energie, dată de Einstein în teoria relativității restrînse:

$$E = mc^2 \tag{5.16}$$

$$E_{leg}(\text{MeV}) = 931{,}478 \cdot \Delta M(\text{u}) \tag{5.17}$$

Mărimea 931,478 este echivalentul în megaelectronvolți al unei unități atomice de masă(u).

Dacă se împarte energia eliberată în procesul formării unui nucleu la numărul de nucleoni (A) se obține *energia medie de legătură per nucleon* (mărime specifică). Reprezentînd această mărime E_{leg}/A în funcție de numărul de nucleoni (A) se obține curba din figura 5.14 care permite compararea diverselor nuclee din punctul de vedere al variației energiei de legătură per nucleon.

Se constată că energia de legătură specifică crește, cu creșterea numărului de nucleoni, foarte repede pînă la $A = 20$ (elementul neon). Pentru $A > 20$ alura curbei indică o creștere înceată pînă la un maxim egal cu 8,6 MeV, corespunzător la $A = 56$ (elementul fer), și apoi descrește ușor ajungînd la 7,5 MeV pînă la $A = 250$.

Deci, energia specifică medie pentru majoritatea elementelor este cuprinsă între 7,5 — 8,6 MeV. Forțele care țin nucleonii în nucleu sînt foarte puternice! Problema stabi-

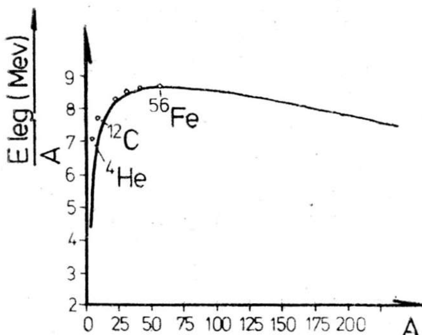


Fig. 5.14. Dependența energiei nucleare în funcție de numărul de nucleoni.

lității nucleare și problema eliberării de energie în diverse procese nucleare poate fi examinată în raport cu această valoare a energiei specifice medii.

Căutîndu-se o corelare a stabilității nucleare cu numărul de nucleoni de un anumit tip s-a observat (v. fig. 5.15) că nucleii stabili au raportul numărului de neutroni la numărul

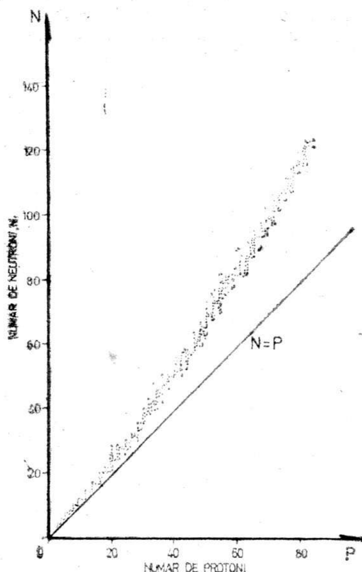


Fig. 5.15. Raportul $N:P$.

de protoni apropiat de unitate. Există pentru fiecare nuclid un echilibru între tendința de a egaliza numărul neutronilor cu numărul protonilor și tendința de reducere a numărului de protoni. La nucleii cu Z scăzut prima tendință predomină, iar la cei cu valori ridicate ale lui Z a doua tendință tinde să fie semnificativă, ceea ce determină creșterea raportului $N : P$ pînă la 1,6 pentru nucleii aflați în natură, așa cum rezultă din figura 5.14. În consecință, pentru fiecare valoare a lui Z numai un număr limitat de specii izotopice au o stabilitate marcată. Deci instabilitatea nucleară poate fi corelată cu tendința nucleelor de a reașeza raportul $N : P$ favorabil.

În tabelul 5.1 sînt însumate procesele de dezintegrare nucleară. Se observă că perioadele de dezintegrare variază între 10^{-7} s și 10^{14}a pentru procesele exemplificate. Sînt cunoscute *lanțuri nucleare* constituite dintr-o serie de transformări consecutive ale nucleelor pînă cînd în final se atinge curba de stabilitate.

Pentru echilibrul radioactiv care se stabilește în aceste cazuri sînt valabile egalitățile:

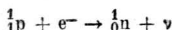
$$n_1\lambda_1 = n_2\lambda_2 = n_3\lambda_3 = n_i\lambda_i. \dots n_n\lambda_n \tag{5.18}$$

unde n_i — semnifică numărul de atomi radioactivi de tipul i
λ_i — constanta de dezintegrare[1], specifică unui nucleu instabil.

TABELUL 5.1.
Procese de dezintegrare nucleară

Proces	Indicarea procesului	Variația în Z	Variația în A	Exemple
Emisia β^-	β^-	+1	0	$^{12}_{6}C \xrightarrow{5100\ a} {}^{14}_{7}N$
Emisia β^+	β^+	−1	0	$^{19}_{10}Ne \xrightarrow{20,3\ s} {}^{19}_{9}F$
Captura K*	K	−1	0	$^{23}_{12}Mg \xrightarrow{11,6\ s} {}^{23}_{11}Na$
Tranziția izomeră**	I.T.	0	0	$^{52}_{25}Mn \xrightarrow{10^{-7}\ s} {}^{52}_{25}Mn$
Emisie α	α	−2	−4	$^{238}_{92}UI \xrightarrow{4,5,10^{9}\ a} {}^{234}_{90}UX_1$

* Captura K este un proces de dezintegrare care constă în absorbția de către nuclee a unuia din cei doi electroni de pe stratul K(n = 1) și transformarea unui proton din nucleu în neutron cu emisia unui neutrino (ν):



$$^1_1p + e^- \rightarrow {}^1_0n + \nu$$

Din punct de vedere al variației în Z și A bilanțul este același ca în dezintegrarea β^+.

** Tranziția izomeră este un proces de dezintegrare nucleară corespunzător trecerii între două stări izomere ale unui nucleu cu producere de radiații γ și / sau de electroni de conversie internă.

[1] Constanta de dezintegrare reprezintă probabilitatea de dezintegrare a unui nucleu sau a unei particule elementare raportată la unitatea de timp fiind definită prin relația:

$$\lambda = -\frac{1}{n_i}\frac{dn_i}{dt} \tag{5.19}$$

În SI ea se măsoară în S^{-1}.

Studiul intensiv al reacţiilor nucleare a relevat necesitatea unei sistematizări şi în acest domeniu. Reacţiile nucleare se pot clasifica în funcţie de tipul de transformare pe care-l prezintă sau în funcţie de tipul particulei-proiectil.

Foarte cuprinzătoare este clasificarea după primul criteriu, după care deosebim:

1. *Reacţii de captură*, în care particula bombardată se absoarbe cu sau fără emisie de radiaţie γ.

2. *Reacţii de fisiune* în care nucleul greu, creat prin bombardament, se rupe în două (sau mai multe fragmente) de mase apropiate de jumătate din masa nucleului de origine. Procesul produce o mare cantitate de energie şi cîţiva neutroni. La elementele grele fisiunea indusă de neutroni este foarte răspîndită.

3. *Reacţii de fuziune.* Anumite elemente uşoare pot fuziona cu producerea de nuclee mai grele (de exemplu, formarea He din H în coroana solară). Aceste reacţii au de asemenea caracter exoterm şi pot fi privite ca sursă potenţială de energie

4. *Reacţii de spalaţiune* (spallation — fărîmiţare) care au loc în condiţiile în care energia particulei proiectil este foarte mare şi ca urmare, pe lîngă produşii normali, rezultă multe fragmente uşoare caracterizate de diferenţe în A de $\sim$ 30 unităţi de mase atomice şi respectiv în Z de circa 14 unităţi.

Ca o concluzie la expunerea acestui capitol se poate observa cum din studiul unor fenomene legate de electroliză, descărcări electrice în gaze, spectre de raze X, radioactivitate, reacţii nucleare, s-a ajuns la concluzia că atomul este un edificiu alcătuit din particule subatomice.

Numărul acestor particule este esenţial în descrierea structurii atomului. Unele din particulele elementare, constituente ale atomului, despre care s-a vorbit aici (electronul, protonul) sînt capabile de existenţă independentă în afara atomului. Altele (neutronul) au existenţă numai în nucleul atomului. Există particule şi mai mici decît nucleonii care au o existenţă tranzitorie chiar în interiorul atomului intervenind în transformările nucleare. În această categorie a particulelor instabile intră pozitronul, neutrino şi antineutrino, mezonii.

Caracteristicile particulelor elementare sînt însumate în tabelul 5.2.

Din acest capitol, care a urmărit bazele fizice ale clasificării periodice, s-a degajat importanţa acesteia pentru o relativ tînără ştiinţă a naturii, fizica nucleară.

TABELUL 5.2.

Caracteristicile unor particule elementare

Particula	Notația	Date istorice		Masa UMA	Sarcina (UES x10[10]) (S. Ix10[-19])	Sarcina relativă
		Metoda utilizată pentru evidențiere sau formare	Cercetătorul care a descoperit particula, anul			
Electron	e^-, β^-	electroliză, descărcări electrice în gaze	Stoney, J.J. Thomson	0,0005486	—4,8029 —1,16	—e
Proton	^1_1p	descărcări în gaze; reacții nucleare	E. Rutherford	1,00757	+4,8029 +1,6	+e
Neutron	^1_0n	reacții nucleare	Chadwick 1932	1,00893	0	0
Pozitron	e^+, β^+	în radiația cosmică	Anderson 1932	0,0005486	+4,8029 +1,6	+e
Neutrino și Antineutrino	$\nu\pm$	Postulate pentru respectarea conservării energiei electronului, pozitronului.			0	0
Mezonii	$\pi\pm$ $\mu\pm$	Descoperiți în radiația cosmică și în procesele din ciclotron	prezisă de H. Yukawa 1935	0,156* 0,118**	±4,8029 ±4,8029 ±1,6	±e ±e

UMA — unitatea de masă atomică pentru scara fizică de greutate atomică $= 1,6603 \cdot 10^{-29} \cdot kg$
UES — unit. electrost. sarcină — unitatea fundamentală de sarcină electrică.
* — echivalența a 285 mase electronice; ** echivalența a 216 mase electronice.

Fizica nucleară s-a dezvoltat vertiginos în ultimii ani, dar începuturile ei modeste le putem deosebi în studiul legilor dezintegrării radioactive, al legilor deplasării trecînd spre primele reacții nucleare provocate în laborator, pentru a ajunge la stăpînirea complicatelor procese generatoare de mari energii care au loc în puternicele reactoare de azi.

În concluzie, elucidarea faptului că proprietățile elementelor depind periodic de numărul atomic conduce la o înțelegere mai profundă a cauzelor periodicității.

Următorul pas în adîncirea cunoașterii acestor cauze a fost constituit prin apariția și dezvoltarea teoriilor asupra structurii electronice a atomului.

„Să extrapolezi, adică să găsești puncte în afara limitelor cunoscutului *nu se poate face pe baza unei legități nedeslușite. Dar cînd ea s-a verificat, te poți hotărî la aceasta."*

D.I. Mendeleev

6. SISTEMUL PERIODIC CA O CLASIFICARE NATURALĂ A ELEMENTELOR PE BAZA STRUCTURII LOR ELECTRONICE

Din cele relatate pînă acum reiese clar că legea periodicității este o lege generală a naturii, căreia i se supun toate elementele chimice din Univers.

Se pune în mod firesc întrebarea dacă *numărul elementelor în perioadele sistemului* 2, 8, 8, 18, 18, 32 (confirmat de studiul cantitativ al spectrelor de raze X) *este întîmplător sau se poate socoti ca reflectarea unei determinări mai profunde?* O altă întrebare se ridică în legătură cu ceea ce *determină diferența între perioadele scurte și cele lungi.*

Pe măsură ce avansau studiile asupra structurii atomului s-a desprins ideea că înțelegerea proprietăților elementelor este legată de înțelegerea rolului electronului și a mișcării lui complexe în atom. Odată cu dezvoltarea analizei spectrale s-a văzut că pentru explicarea liniilor spectrale, catalogate pentru fiecare element trebuiau determinate diferitele stări de energie pe care le iau electronii în atom. Pentru deosebirea acestor stări de energie cu caracter discret, cuantificat erau necesare patru numere cuantice care pot fi înțelese ca un număr egal de coordonate necesare pentru descrierea stărilor energetice ale electronilor unui atom, electroni care sînt particule *indiscernabile* din punct de vedere al proprietăților fizice comune: masă, sarcină electrică, sarcină specifică.

Vom căuta să redăm semnificația numerelor cuantice în cadrul a două modele principale despre structura atomului: modelul Bohr-Sommerfeld și modelul Schrödinger.

În modelul Bohr-Sommerfeld termenii care descriu mișcarea electronului în atom se bazează pe posibilitatea determinării concomitente a impulsului și traiectoriei acestei microparticule. În modelul planetar adoptat de Niels Bohr și completat cu postulatele pe care le-am enunțat anterior (v. cap. 5) mișcarea electronului este imaginată în condițiile staționare, legată de noțiunea de *orbită*. Pentru modelul inițial orbitele electronice erau de formă *circulară*. Arnold Sommerfeld ameliorează în 1923 modelul lui N. Bohr arătînd că orbitele electronice sînt *eliptice*, orbita circulară fiind un caz particular al orbitei eliptice.

Pe orice orbită momentul cinetic al electronului este cuantificat, adică variază discret, în cuante, ca multiplu întreg al cantității $h/2\pi$.

Din condițiile de cuantificare se deduceau trei numere cuantice pe care le vom defini ulterior.

Cuantificarea a rămas pînă la apariția lucrărilor lui Louis de Broglie, în 1925, o ipoteză alipită — cam artificial — comportării electronului.

Acest tînăr fizician francez dezvoltă, în teza sa de doctorat la Sorbona, unele idei neobișnuite, arătînd că particulele microscopice au o comportare dualistă de corpuscul și de undă, concomitent. În acest caz se pot utiliza relații care leagă comportarea ca particulă de aspectele ondulatorii de forma:

$$p = h/\lambda \quad (6.1)$$

unde p — este momentul cinetic al particulei
λ — lungimea undei asociate
h — constanta lui Planck

sau de forma:

$$E = h\nu \quad (6.2)$$

unde E este energia particulei
ν — frecvența undei asociate

Proprietățile ondulatorii sînt cu atît mai pregnante în dualismul undă-corpuscul cu cît lungimea undei asociate particulei este mai mare. Conform relației (6.1) λ crește dacă valoarea momentului cinetic scade. Înlocuind momentul cinetic prin produsul mv obținem:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (6.1')$$

m și v fiind masa și viteza particulei.

Pentru electron lungimea undei asociate este de ordinul de mărime al dimensiunilor atomului deci $\lambda \sim 2\pi r_{\text{orbită}}$ 1 $\simeq$ $6{,}28 \cdot 0{,}529 \cdot 10^{-10}$ m.

În 1927, Werner Heisenberg analizînd numeroase experimente realizate cu particule microscopice din punct de vedere al preciziei determinărilor diferitelor mărimi formulează *principiul de incertitudine*: „Este imposibilă determinarea concomitentă cu exactitate mare a poziției și impulsului unei microparticule". Acest principiu atenționează, de fapt, asupra particularității comportării microparticulelor de corpuscul și de undă concomitent. Ori, în modelul Bohr-Sommerfeld se încerca cunoașterea atît a coordonatelor de poziție ale electronului, cît și a celor legate de viteza și energia lui în același timp. Din acest motiv modelul Bohr-Sommerfeld, deși foarte intuitiv, a căzut oarecum în dizgrație, căutîndu-se explicarea structurii atomului pe baza proprietăților ondulatorii ale electronilor.

În modelul imaginat în 1925, în cadrul mecanicii ondulatorii, Erwin Schrödinger utilizează procedee matematice care estimează probabilitatea de a găsi microparticula (electronul) într-un punct oarecare al spațiului atomic. Probabilitatea statistică poate fi exprimată printr-o ecuație matematică similară cu ecuația propagării undelor utilizate în acustică. Probabilitatea statistică ca un electron să se găsească într-o poziție anumită în interiorul atomului este descrisă cu ajutorul așa-numitei *funcții de undă* ψ sau *orbital* prin densitatea de probabilitate care indică densitatea de sarcină sau de nor electronic. Se obține deci un model spațial asupra mișcării electronului. Norii electronici specifici diverșilor electroni se dispun practic ca niște straturi concentrice în jurul nucleului corespunzînd la diverse nivele de energie. Ecuațiile matematice dezvoltate de E. Schrödinger sînt complexe, dar sub formă generalizată se notează astfel:

$$H\psi = E\psi \tag{6.3}$$

unde H este operatorul energiei cinetice și potențiale a sistemului nucleu-electron.

ψ — funcția de undă asociată electronului

E — energia totală a sistemului.

Ecuațiile de această formă nu au soluții decît pentru anumite valori ale energiei sistemului. În felul acesta *cuantificarea energiei reiese în mod firesc ca o consecință a procedurii matematice adoptate*! În cazul atomului de hidrogen valorile

funcției ψ, care verifică ecuația (6.3), se exprimă ca un produs de trei funcții care depind de una din cele trei coordonate sferice v θ, φ. Astfel se poate exprima ulterior probabilitatea de a găsi electronul într-o poziție dată a spațiului pentru care volumul elementar este dv, care este definită prin relația:

$$P = \int \psi \psi^* dv \qquad (6.4)$$

Densitatea de probabilitate (densitatea de sarcină) este:

$$\rho = \frac{dp}{dv} = \psi\psi^* = \psi^2 \text{ (pentru funcții } \psi \text{ reale)} \qquad (6.5)$$

Soluțiile ecuației (6.3) (adică valorile lui ψ care satisfac această ecuație) depind la rîndul lor de valorile a trei numere cuantice, regăsindu-se tot ca o consecință a modelului matematic, numerele cuantice din teoria lui N. Bohr.

6.1. Numere cuantice

Pornind de la postulatul adițional, Bohr deduce că razele orbitelor „permise" electronului se află între ele în rapoartele: $1^2 : 2^2 : 2^3 : 4^2 : n^2$ pentru orbitele din ce în ce mai depărtate de nucleu.

Valoarea lui n se numește *număr cuantic principal* și arată numărul orbitei pe care se găsește electronul.

În modelul Schrödinger numărul cuantic principal indică numărul stratului pe care se găsește electronul, electronii unui atom multielectronic fiind dispuși în cîteva straturi. Electronii corespunzători stratului exterior (și apoi electronii penultimului strat) sînt cel mai puțin reținuți de nucleu, deci cei mai mobili, capabili să ia parte la formarea legăturilor chimice. Proprietățile chimice (valența, capacitatea de a reacționa) vor fi determinate de numărul de electroni în stratul electronic exterior. Acesta are valoarea cea mai mare a lui n în atomul dat. Două elemente care au același număr de electroni în stratul exterior trebuie să posede proprietăți chimice asemănătoare. Pentru un atom multielectronic numărul total de straturi electronice pe care le posedă este egal cu valoarea maximă a numărului n în acest atom și coincide cu numărul perioadei din care face parte elementul dat (în forma lungă a sistemului lui Mendeleev).

În ceea ce privește notația pentru n sînt două sisteme:

I — sistem cifric:	1 2 3 4 5 6 7
II — sistem literal (utilizat în spectroscopia de raze X):	K L M N O P Q
	(în modelul Bohr)

Forma și numărul orbitelor, respectiv al straturilor electronice (în modelul Schrödinger) este caracterizată prin valoarea celui de al doilea număr cuantic, *număr cuantic secundar* sau *orbital* sau *azimutal*, l.

În modelul Bohr-Sommerfeld se putea obține foarte intuitiv forma orbitei permise. Pentru orbitele eliptice trebuia respectată condiția de cuantificare:

$$\frac{\text{semiaxa mare a elipsei}}{\text{semiaxa mică a elipsei}} = \frac{n}{l+1} \tag{6.6}$$

unde l putea avea numai valori întregi pînă la $n - 1$, inclusiv valoarea zero.

Există următoarele cazuri limită:

pentru $n = 1$, $l = 0$ orbita este cerc.

pentru $n \neq 1$ și $l = 1, 2, 3, \ldots (n - 2)$ orbitele sînt elipse. Excentricitatea mai mare sau mai mică a elipsei va depinde în consecință de perechile de valori ale lui n și l.

Pentru $n \neq 1$ și $l = n - 1$ elipsa coincide cu cercul (v. fig. 6.1). Deci, numărul cuantic l poate lua orice valori

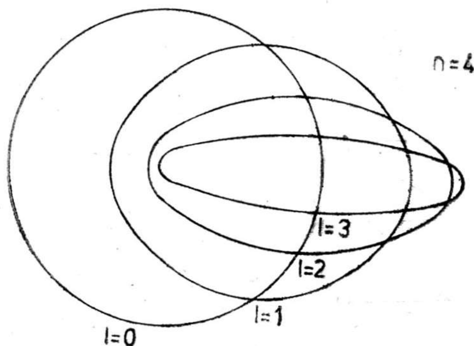


Fig. 6.1. Orbitalele eliptice corespunzătoare lui $n = 4$.

întregi, inclusiv zero, pînă la $n - 1$. În spectroscopie este utilizat un sistem de notație literal:

l	0	1	2	3	4	5
	s	p	d	f	g	h

Pentru stratul $K(n = 1)$, $1 = 0$ — avem un singur strat $1s$.

Dar pentru stratul $L(n = 2)$ $l = 0,1$ vom avea două substraturi $2s$, $2p$.

Pentru stratul $M(n = 3)$, $a = 0, 1, 2$, vom avea substraturile: $3s$, $3p$, $3d$.

Din cauză că electronii sînt particule încărcate electric, în mișcare, pot produce cîmp magnetic, caracterizarea stării lor energetice trebuie completată prin introducerea *numărului cuantic magnetic orbital* m_l care dă seama de orientarea în cîmp magnetic exterior.

Proiecția momentului cinetic orbital pe direcția privilegiată a cîmpului magnetic exterior H este cuantificată așa cum reiese din figura 6.2. Valorile lui m_l pot fi numai numere întregi, pozitive sau negative, adică variază de la $-l...0...+l$ în total $2l + 1$ valori. De exemplu, pentru $n = 0$ (stare d) m_l poate lua $2 \cdot 2 + 1 = 5$ valori.

Utilizînd imaginea norilor electronici vor fi adecvate reprezentările din figura 6.3.

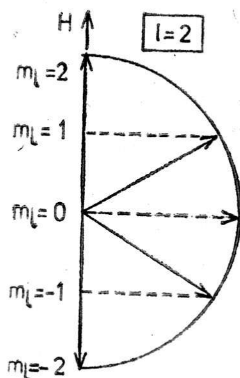


Fig. 6.2. Valorile numărului cuantic magnetic orbital m_l pentru $l = 2$.

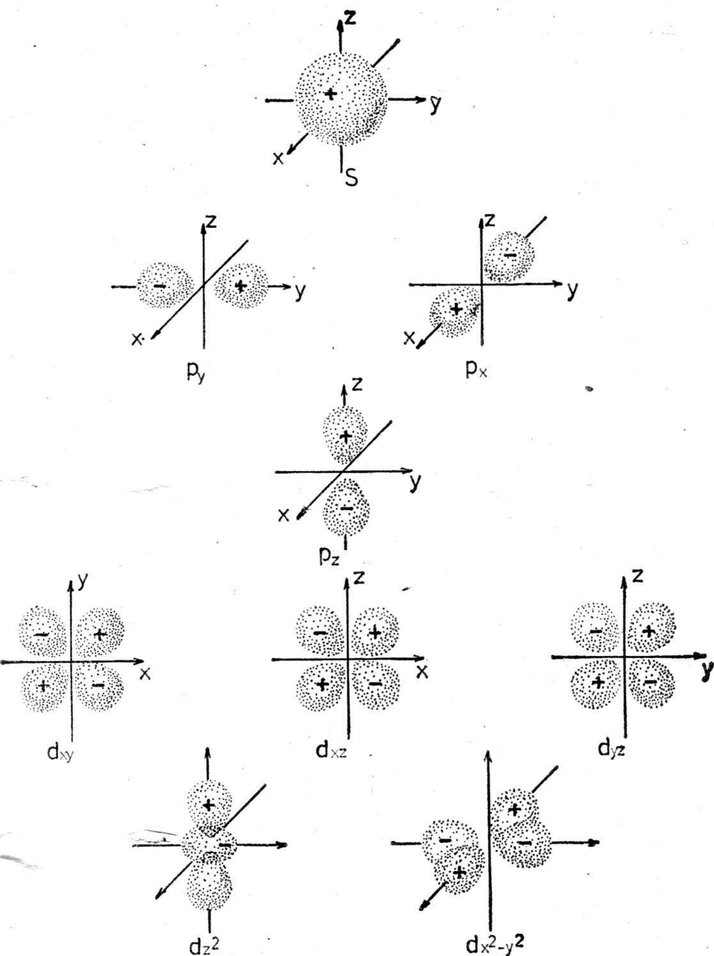


Fig. 6.3. Suprafețele de graniță ale orbitalelor $1s(1)$, $2p(3)$ și $3d(5)$. Suprafețele date corespund la 95% din densitatea de sarcină a electronului aflat în starea respectivă.

Dacă se ține cont în expresia funcției ψ numai de partea radială atunci se obțin pentru $n = 1, 2, 3$ reprezentări ale probabilității $P = f(d(Å))$ sumarizate în figura 6.4. (*abc*).

Probabilitatea maximă de a găsi electronul într-un atom de hidrogen pentru $n = 1$ este la ~ 0,5 Å depărtare de nucleu

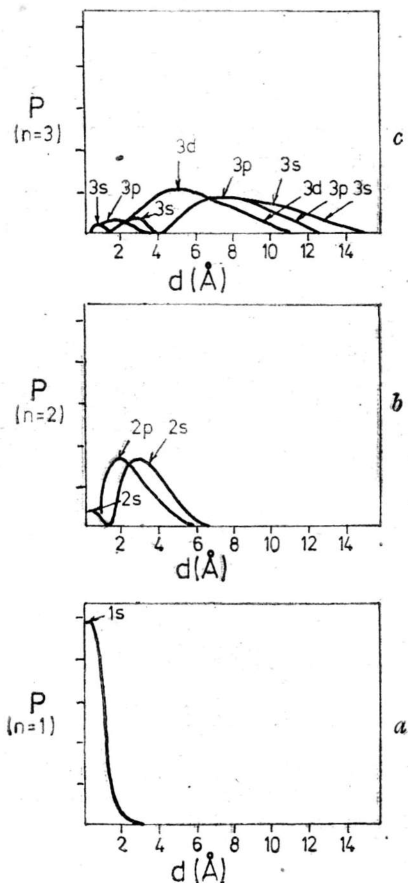


Fig. 6.4. Variația probabilității în funcție de r pentru $n = 1, 2, 3$ (a, b, c).

și electronul se află pe primul nivel de energie, nivelul fundamental. Evident aici egalitatea:

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2 h^2} \qquad (6.7)$$

devine

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2}$$

Pentru starea $n = 2$ în figura 6.4.b. apar două maxime de probabilitate la 2 și 2,5 Å depărtare de nucleu. Aceste două maxime corespund subnivelelor de energie asociate cu l, anume $2s$ și $2p$.

Curba care corespunde la starea $2s$ are două maxime: unul mai înalt la 2,5 Å și unul mai jos la 0,5 Å, pe cînd curba corespunzătoare stării $2p$ are un singur maxim la 2 Å. Se spune că electronul în starea $2s$ are *o penetrare* mai mare decît un electron $2p$. Penetrarea mai mare indică deci o probabilitate mai mare de a găsi electronul mai aproape de nucleu. Un electron cu penetrare înaltă intră sub influența electrostatică a nucleului mai ușor decît un electron cu o penetrare joasă. Aceasta în pofida faptului că maximul înalt al stării $2p$ este mai apropiat de nucleu decît maximul înalt al stării $2s$. Deci, un electron pe subnivelul energetic $2s$ are o energie potențială mai joasă decît pe subnivelul $2p$. În figura 6.4c sînt redate cele trei curbe care corespund variației probabilității P, exprimate prin pătratul funcției radiale, în dependență de rază pentru subnivelele $3s$, $3p$ și $3d$, asociate la $n = 3$. Se observă că electronul pe subnivelul $3s$ are o penetrare mai mare decît pe subnivelul $3p$ și acesta este mai penetrant decît cel corespunzător subnivelului $3d$.

Cel de al patrulea număr cuantic nu este prevăzut de nici unul din cele două modele ale structurii atomului ale căror baze le-am examinat. El este introdus din motive pur experimentale. Observînd scindările liniilor spectrale caracteristice atomilor de argint atunci cînd spectrograful era introdus într-un cîmp magnetic neomogen, H. Uhlembeck și H. Goldschmidt constată dedublarea acestor linii. Această dedublare nu putea fi explicată decît dacă se admitea o mișcare de autorotație în jurul axei proprii a electronului, numită *mișcare de spin* (în engleză to spin = a toarce, a se roti) care este caracterizată de un moment cinetic și magnetic propriu, ambele cuantificate. *Numărul cuantic*

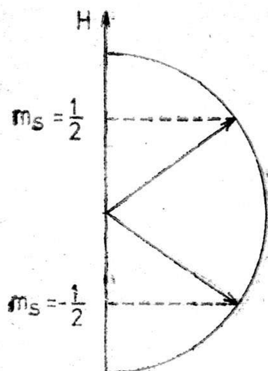


Fig. 6.5. Proiecțiile momentului magnetic de spin pe direcția cîmpului magnetic exterior H.

cinetic al spinului este $s = 1/2$ iar *numărul cuantic magnetic al spinului* $m_s = +1/2$ și $-1/2$ după cum reiese din figura 6.5. Totalizînd noțiunile despre numerele cuantice rezultă tabelul 6.1.

TABELUL 6.1.

Numere cuantice

Numărul cuantic	Notația uzuală	Valori posibile	Total valori
nr. cuantic principal	n	1, 2, 3, ...	n
nr. cuantic secundar (orbital, azimutal)	l	0, 1, 2, 3, ... $n-1$	n
nr. cuantic magnetic	m_l	$-l$...0...$+l$	$2l+1$
nr. cuantic cinetic de spin	s	1/2	1
nr. cuantic magnetic de spin	m_s	1/2 −1/2	2

6.2. Formarea structurilor electronice ale atomilor

Dacă vrem să vedem cum se pot aranja electronii în atom trebuie să ținem seama de variațiile posibile pentru patru din cele cinci numere cuantice indicate și anume de numerele n, l, m_l și m_s. Fizicianul elvețian Wolfgang Pauli a formulat încă o restricție numită „principiul excluziunii" care guver-

nează aranjarea electronilor în atom. *În atom nu pot să existe (este exclus) doi electroni exact în aceeaşi stare cuantică, adică avînd cele patru numere cuantice identice.* Electronii unui atom trebuie să se deosebească cel puţin în privinţa unui număr cuantic.

De exemplu, în cazul hidrogenului, primul element din tabelul periodic, numerele cuantice ale electronului unic pot fi:

	n	l	m_l	m_s
	1	0	0	$+1/2$
sau	1	0	0	$-1/2$

În cazul heliului în mod obligatoriu pentru cei 2 electroni pe care-i posedă vor fi realizate toate posibilităţile decurgînd din situaţia $n = 1$ adică:

	n	l	m_l	m_s
electron 1	1	0	0	$1/2$
electron 2	1	0	0	$-1/2$

Deci, numai doi electroni pot exista în stratul cu $n = 1$ avînd energia corespunzătoare celui mai jos nivel (de cea mai mare stabilitate energetică).

Pentru $n = 2$ vom avea următoarele posibilităţi privind valorile numerelor cuantice:

n	l	m_l	m_s	substrat
2	0	0	$1/2$	
2	0	0	$-1/2$	$2s$
2	1	1	$1/2$	$2p_x$
2	1	1	$-1/2$	
2	1	0	$1/2$	
2	1	0	$-1/2$	$2p_z$
2	1	-1	$1/2$	$2p_y$
2	1	-1	$-1/2$	

Generalizînd, observăm că pentru un l dat vom ave $2l + 1$ valori ale lui m_l şi pentru fiecare din acestea cît două posibilităţi de variaţie după valorile lui m_s. Deci, p

substraturi s pot exista numai doi electroni, pe substraturi p pot exista $2(2 \cdot 1 + 1) = 6$ electroni. Prin urmare, 8 electroni în total pot ocupa nivelul de energie cu $n = 2$. Acești 8 electroni sînt așezați pe patru substraturi (respectiv patru subnivele de energie) dintre care unul de tip $2s$, și trei substraturi de tip $2p$.

Urmărind același mod de lucru putem să calculăm numărul maxim de electroni care pot fi conținuți pe straturile succesive ale atomilor (în diferitele substraturi) cum reiese din tabelul 6.2.

TABELUL 6.2.

Numărul electronilor pe straturi și substraturi energetice

Nr. cuantic l / n	Numărul electronilor în substrat (pe subnivelul energetic) 0 s	1 p	2 d	3 f	4 g	Numărul de electroni pe stratul de același n ($2n^2$)
1	2	—	—	—	—	$2 = 2 \cdot 1^2$
2	2	6	—	—	—	$8 = 2 \cdot 2^2$
3	2	6	10	—	—	$18 = 2 \cdot 3^2$
4	2	6	10	14	—	$32 = 2 \cdot 4^2$
5	2	6	10	14	18	$50 = 2 \cdot 5^2$

Din tabelul 6.2. rezultă că un strat complet conține $2n^2$ electroni. Valoarea aceasta o putem obține fie aplicînd însumarea pe orizontală a numărului de electroni aflat în diverse substraturi ale aceluiași strat n conform relației:

$$\sum_{0}^{n-1} 2(2l + 1) = \frac{\{2 + 2[2(n - 1) + 1]\}n}{2} = 2n^2 \qquad (6.8)$$

fie prin raționament inductiv cum s-a arătat în coloana din dreapta a tabelului 6.2.

Observăm că *numărul maxim posibil de electroni într-un strat* (egal cu numărul de electroni în stratul complet: 2, 8, 18, 32) *reflectă numărul de elemente în perioadele sistemului lui Mendeleev*. Dar această reflectare nu este riguroasă, primele patru perioade din sistem, avînd 2, 8, 8, 18 elemente. Dacă examinăm succesiunea ocupării straturilor electronice pornind de la elementele ușoare spre cele grele, în sistemul periodic, avem posibilitatea să sesizăm cum periodicitatea

proprietăților fizico-chimice ale elementelor este oglindită în alternarea periodică a grupării electronilor în învelișul electronic al atomilor.

Trebuie să se respecte principiul de excluziune al lui Pauli și cerința ca atomii să fie sisteme stabile energetic, adică să se afle în stări de energie minimă. În legătură cu aceasta în atomii multielectronici s-a constatat că se respectă *regula multiplicității maxime a spinului a lui Hund.* În acord cu această regulă electronii din același subnivel de energie sînt în cea mai joasă stare de energie potențială cînd au același spin, adică aceeași valoare a lui m_s.

Este suficient să ne ghidăm doar după valorile primelor două numere cuantice n și l care determină, în fond, energia stratului și substratului electronic. De exemplu, dacă sînt trei electroni pe nivelul de energie $2p$ al unui atom fiecare din acești electroni va fi într-un orbital diferit (spin total maxim egal cu $3 \cdot 1/2$), fiindcă dacă doi ar fi pe același orbital aceasta ar corespunde stării energetic neavantajoase, cu spin total de $1/2$.

Notația structurii electronice numită *configurație electronică* va fi scrisă ușor în funcție de valorile lui n și l indicînd numărul de electroni diferit de unu conținuți pe un anumit substrat ca exponent superior în dreapta notației stării respective, astfel:

H	$1s^1$
He	$1s^2$
Li	$1s^2 2s^1$
B	$1s^2 2s^2$
B	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$

Deci la heliu este complet stratul cu $n = 1$ iar la neon este complet stratul cu $n = 2$. Primele două perioade din sistem se caracterizează din punct de vedere al structurii electronice prin formarea de straturi complete.

TABELUL 6.3.

Configurația stării electronice fundamentale a atomilor elementelor cu $z=1-103$

Z	Element	K	L		M			N				O				P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
1	H	1																	
2	He	2																	
3	Li	2	1																
4	Be	2	2																
5	B	2	2	1															
6	C	2	2	2															
7	N	2	2	3															
8	O	2	2	4															
9	F	2	2	5															
10	Ne	2	2	6															
11	Na	2	2	6	1														
12	Mg	2	2	6	2														
13	Al	2	2	6	2	1													
14	Si	2	2	6	2	2													
15	P	2	2	6	2	3													
16	S	2	2	6	6	4													
17	Cl	2	2	6	2	5													
18	Ar	2	2	6	2	6													
19	K	2	2	6	2	6		1											
20	Ca	2	2	6	2	6		2											
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2											
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2											
23	V	2	2	6	2	6	3	2											
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1											
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2											
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2											
27	Co	2	2	6	2	6	7	2											
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2											
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1											
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2											
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3										
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										

Z	Elem.	K	L		M			N				O				P		
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1						
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2						
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2						
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2						
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1						
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1						
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1						
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1						
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1						
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10								
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1						
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2						
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1					
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2					
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3					
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4					
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5					
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6					
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1		
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2		
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2		
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2		
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2		
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2		
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2		
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2		
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2		
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2		
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2		
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2		
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2		
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2		
69	Tn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2		
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2		
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2		
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2		
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2		
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2		
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2		
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2		

Z	Elem.	K	L	M	N	O	P	Q
		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d 6f	7s
77	Ir	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2	
78	Pt	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9	1	
79	Au	2	2 6	6 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1	
80	Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2	
81	Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1	
82	Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2	
83	Bi	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3	
84	Po	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4	
85	At	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5	
86	Rn	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	
87	Fr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1
88	Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2
89	Ac	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2
90	Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2
91	Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2
92	U	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6 1	2
93	Np	2q	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 4	2 6 1	2
94	Pu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 6	2 6	2
95	Am	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6	2
96	Cm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2
97	Bk	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 8	2 6 1	2
98	Cf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 10	2 6	2
99	Es	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 11	2 6	2
100	Fm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 12	2 6	2
101	Md	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 13	2 6	2
102	Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6	2
103	Lw	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 1	2

În perioada a treia (v. tab. 6.3) la sodiu apare primul electron 3*s*, sodiul avînd configurația electronică: $1s^22s^22p^63s^1$. Pentru magneziu va corespunde $1s^22s^22p^63s^2$ și în continuare prin completarea electronilor $3p$ (în număr de 6) se ajunge la configurația Ar: $1s^22s^2p^63s^23p^6$. Perioada a treia conține tot 8 elemente ca și perioada a doua, fiind încheiată prin elementul argon, un gaz rar. Aici, la începutul perioadei a patra apare prima abatere în ordinea care ni s-ar părea firească pentru completarea straturilor de electroni și implicit în popularea nivelelor de energie. S-ar aștepta o completare

a acestora în ordinea creșterii progresive a energiei în șirul:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 4d < 4f < 5s$ ș.a.m.d.

În realitate, proprietățile chimice ale elementului cu numărul de ordine 19, cît și spectrul lui optic dau motive să spunem că structura lui electronică corespunde configurației: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Deci, ar interveni o inversie din punct de vedere al energiei termenului $4s$ în raport cu $3d$. Creșterea progresivă a energiei nu merge conform șirului anterior. Pentru determinarea energiei potențiale corespunzătoare diferitelor subnivele de energie în atomii multielectronici trebuie luați în considerare trei factori importanți:

— atracția electrostatică între nucleu și electron
— repulsia electrostatică dintre electroni
— penetrarea electronică a orbitalilor.

În consecință, relația respectivă nu este simplă. Cu cît Z crește, cu atît apar diferențieri în ceea ce privește nivelele de energie s, p, d, f.

Ordinea dispunerii nivelelor de energie variază în același mod, în termeni matematici se spune *simbatic*, cu suma numerelor cuantice principal și azimutal ($n + l$). La o valoare dată a acestei sume* termenii cei mai avantajoși din punct de vedere energetic (adică cei care au energia cea mai scăzută și se vor popula întîi) sînt aceia care corespund la valori ale lui n mici și l mari. Apoi urmează termenii cu n mari și l mici în mod progresiv. Deci la $n + l = 4$ avem doar posibilitățile: $n = 3$, $l = 1$ (termen $3p$) și $n = 4$, $l = 0$ (termen $4s$). Deci, după magneziu în perioada a treia urmează completarea stratului $3p$ și apoi elementul următor potasiul va completa primul electron pe stratul $4s$ și va începe perioada a 4-a. Perioada a treia nu corespunde completării stratului cu $n = 3$ din motive energetice!

Evidențierea particularităților de completare a nivelelor de energie caracteristice atomilor polielectronici s-a realizat prin compararea permanentă a periodicității proprietăților elementelor, relevată de tabelul periodic pe de o parte și caracterul spectrelor optice ale acelorași elemente, pe de altă parte. Acest fapt a fost necesar, deoarece calculul ener-

* V.M. Klecicowski D.A.N. S.S.S.R., T. 80, 1951. B. Caroll A. Lehrmann J. Chem. Educ., 25.662 (1948).

gilor configurațiilor în care intră un număr mai mare decît doi electroni este foarte aproximativ.

Alcătuirea sistemului periodic a servit concomitent ca obiect de studiu pentru teoria structurii electronice și ca instrument de cunoaștere, ca ghid al acestei teorii, deoarece se bazează pe compararea unui mare număr de proprietăți ale elementelor.

În acest ultim sens se poate observa că legînd configurația electronică a elementului de locul lui în sistemul periodic este vizibil că forma lungă a tabelului periodic (v. cap. 4) se poate separa în patru secțiuni principale (sau *blocuri de elemente* în denumirea adoptată azi în limba română) cum este arătat în figura 6.6., notate cu literele *s, p, d, f*. Blocul indicat prin litera *s* conține două grupe ale sistemului periodic în care sînt situate primele două elemente ale fiecărei perioade. Blocul denumit *p* conține respectiv 6 elemente din fiecare perioadă, blocul *d* conține cîte 10 elemente din perioadele a IV-a, V-a, a VI-a. În fine, blocul *f* conține cîte 14 elemente din perioadele a VI-a și a VII-a. Această „disecție" a formei lungi a sistemului periodic face mai intuitivă legătura dintre sistemul periodic și stările *s, p, d, f*, deoarece în aceste stări se pot afla în mod corespunzător 2, 6, 10 și 14 electroni.

Reluînd examinarea alcătuirii configurației electronice la atomii din ce în ce mai complecși conform tabelului 6.3. vom observa următoarele:

La elementul calciu, aflat în blocul *s* (fig. 6.6), se completează stratul 4*s*, iar la elementul scandiu se începe completarea stratului 3*d*. Această completare continuă fără disonanțe pînă la nichel $Z = 28$ ultimul element aflat în blocul *d* în perioada respectivă. Observăm că stabilirea numărului atomic al elementului la care începe completarea unui nou subnivel nu este posibilă pe baza principiului lui Pauli care

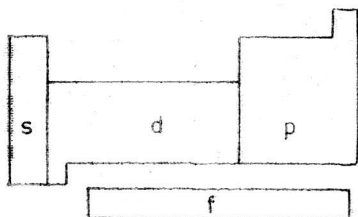


Fig. 6.6. Secțiunile formei lungi a tabelului periodic ce delimitează completarea subnivelelor *s, p, d, f*.

ne dă doar posibilitatea de a calcula capacitatea de populare cu electroni a unui strat de n dat.

S-a propus o relație empirică* pentru a da seama de acest lucru:

$$Z_l = \gamma_a(2Z_l + 1)^3 \qquad (6.9)$$

în care Z_l — numărul atomic al elementului la care începe completarea subnivelului

γ_a — constanta empirică $= 0{,}169$

Aplicăm această relație:

$$Z_1 = 0{,}169\ (2 \cdot 1 + 1)^3 \simeq 5$$

$$Z_2 = 0{,}169\ (2 \cdot 2 + 1)^3 \simeq 21$$

Observăm că la bor începe prima dată completarea nivelului $2p$, la scandiu a lui $3d$.

Mai departe în cazul cuprului ($Z = 29$) după proprietăți și apartenență la blocul s (figura 6.6.) se deduce că aici este completat în întregime subnivelul $3d$ și există un electron în starea $4s$. La zinc se completează electronul distinctiv pe acest ultim substrat ajungîndu-se la configurația [Ar] $3d^{10}4s^2$. Următor ca energie avînd în vedere suma $(n + l) = 5$ care include posibilitățile: $n = 3, l = 2(3d)$

$$n = 4, l = 1\ (4p)$$

$$n = 5, l = 0(5s)$$

este subnivelul de energie corespunzător la $4p$. Aceasta are capacitatea de 6 electroni și se ajunge în acest fel la gazul rar care încheie perioada a patra, kriptonul ($Z = 36$) de configurație: [Ar] $3d^{10}4s^24p^6$. Această perioadă conține 18 elemente.

În perioada a cincea, la rubidiu și stronțiu care fac parte din blocul s, se face completarea electronilor distinctivi pe subnivelul $5s$.

În continuare, ținînd cont de suma $(n + l) = 6$ stările crescătoare în energie vor fi: $n = 4$, $l = 2(4d)$; $n = 5$, $l = 1(5p)$; $n = 6$, $l = 0$ $(6s)$. Prin urmare, în perioada a cincea a sistemului periodic completarea progresivă cu electronul distinctiv se face ca în perioada a patra. Observăm că elementele din blocul d își completează electronii pe subnivelul $4d$ ca și cum ar rămîne în urmă cu un subnivel din cauza inversiunii energetice $5s$ $4d$. La bariu ($Z = 56$)

---

* D.N. Trifonov, Pămînturi rare, Editura Științifică, București, 1963.

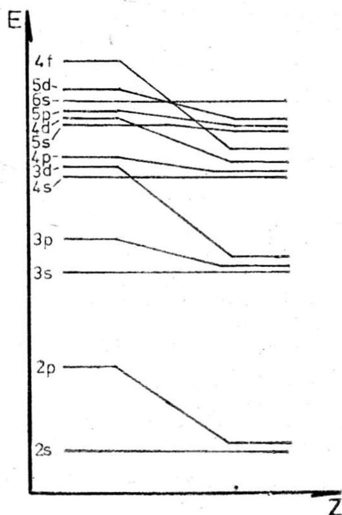


Fig. 6.7. Dependența energiei orbitalelor atomice de numărul de ordine al elementului.

electronul distinctiv se dispune pe nivelul $6s$ completîndu-l. Pentru lantan ($Z = 57$) conform regulei sumei $n + l = 7$ stările crescătoare în energie sînt: $n = 4$, $l = 3(4f)$, $n = 5$, $l = 2(5d)$; $n = 6$, $l = 1(6p)$ și $n = 7$, $l = 0(7s)$. Diferența de energie între stările $4f$ și $5d$ este mică și dependentă de valoarea lui Z după cum reiese din figura 6.7, astfel încît configurația electronică atribuită lantanului este: [Kr] $5d^1 6s^2$. Dar ținînd cont de aceeași variație a energiei orbitalelor atomice în funcție de valoarea numărului atomic Z și aplicînd relația (6.9):

$$Z_{l=3} = 0,169\ (2 \cdot 3 + 1)^3 = 57,96 \simeq 58$$

pentru ceriu ($Z = 58$) este justificată atribuirea configurației [Kr]$4f^2 6s^2$. Deci la ceriu este mai avantajoasă din punct de vedere energetic completarea electronilor pe substratul mai interior $4f$, pînă acum rămas liber.

Observăm din examinarea figurii 6.7. că la $50 < Z > 60$ (cu aproximația de citire pe această diagramă) are loc intersecția curbelor care arată variația energiei orbitalilor $5d$ și $4f$ și deci se schimbă dispunerea în scara de energie a subnivelelor corespunzătoare.

Va urma, conform capacității acestui strat $4f$, așezarea consecutivă a 14 electroni corespunzători celor 14 elemente a seriei lantanoidelor* (sau lantanide), termen care este cuprinzător pentru elementele din grupa pămînturilor rare.

„Rămînerea în urmă" a elementelor din blocul f a figurii 6.6 în completarea straturilor electronice interioare este și mai pronunțată ca în blocul d, fiind de două substraturi. Această ordine neașteptată este deci justificată de argumentele privind creșterea diferențiată a energiei subnivelelor în funcție de Z, care stau la baza obținerii diagramei din figura **6.7.**

Abia începînd cu elementul hafniu ($Z = 72$) se continuă completarea substratului $5d$ care se termină la mercur ($Z = 80$) urmînd ocuparea cu electroni a substratului $6p$ pînă la radon ($Z = 86$), de configurație corespunzătoare ultimului strat $6s^2 6p^6$.

În total, perioada a 6-a conține 32 elemente. Din modul cum se formează structura electronică la hafniu se justifică faptul că acest element nu poate aparține lantanoidelor așa cum susținea cercetătorul francez G. Urbain în 1900.

În perioada a 7-a structura electronică a primelor trei elemente nu a provocat nici un fel de discuții. Pentru actiniu ($Z = 89$) este valabilă configurația: [Rn] $6d^1 7s^2$. La elementele grele avînd mulți electroni care urmează după uraniu este foarte dificil de dat seamă care din stările corespunzătoare sumei $(n + l)$ este cea mai scăzută în energie și pe care din straturile respective intervine așezarea electronului distinctiv. Amintim doar posibilitățile pentru $(n + l) = 8$ avem $n = 5$, $l = 3 (5f)$; $n = 6$, $l = 2$ $(6d)$; $n = 7$, $l = 1$ $(7p)$.

Chiar înainte de descoperirea elementelor cu $Z > 89$ au apărut discuții științifice referitoare la caracterul și conținutul perioadei a 7-a. Unii savanți considerau că această perioadă trebuie să fie întocmai o replică a perioadei a 6-a, să conțină tot 32 elemente, din care 14 după actiniu (actinoidele) să fie homologii superiori ai lantanoidelor, adică să completeze substratul $(5f)$. Alți savanți atrăgeau atenția asupra fenomenelor de instabilitate ce caracterizează atomii elementelor grele pe măsură ce se descopereau noi fenomene ca radioactivitatea artificială, fisiunea nucleară, captura K,

---

* În acest mod s-au confirmat în mare parte studiile întreprinse de chimistul ceh Bohuslav Brauner, credincios prieten și continuator al operei lui Mendeleev, care așeza pămînturile rare ca o grupă separată în sistem, cu caracter special, interperiodic.

precum şi asupra dificultăţii de a compara energiile calculate cu mare aproximaţie ale stărilor $6d$ şi $5f$. Astfel că problema structurii electronice a elementelor supergrele (super heavy elements) ca şi a limitelor sistemului periodic este o problemă la care vom reveni în capitolul 8.

6.3. Observaţii asupra legăturii între structura electronică a atomilor şi construcţia sistemului periodic.

Generalizînd procesul de formare al atomilor şi de construcţie a perioadelor în sistem se observă, că la fiecare atom, electronul distinctiv intră în cel mai jos posibil nivel energetic. Deoarece nivelele de energie nu se succed în ordinea straturilor (care corespund valorilor crescătoare ale lui n şi e) procesul de construcţie nu urmează în mod necesar ordinea substraturilor într-un strat dat. Aceasta arată că perioadele nu corespund umplerii succesive cu electroni, a straturilor exceptînd cazul primelor două perioade.

Nivelele s şi p complete întotdeauna aparţin stratului n, nivelul d stratului cu $(n - 1)$, nivelul f la stratul cu $(n - 2)$ pentru orice perioadă n. Acest mecanism de formare a perioadelor este reprezentat în tabelul 6.4. după S.T. Tomkeieff.

TABELUL 6.4.

Reprezentarea procesului de construcţie (building) a sistemului periodic

Stratul	Nr. cuantic n	Număr de electroni în fiecare strat $N = 2n^2$	Substraturi: Construcţie externă	Substraturi: Construcţia internă	Numărul perioadei	Nr. de elemente în fiecare perioadă $X = 2x^2$
K	1	2	$1s^2$	....	1	2
L	2	8	$2s^2$—$2p^6$	....	2	8
				....	3	8
M	3	18	$3s^2$—$3p^6$	$3d^{10}$ ....→	4	18
				..........→	5	18
N	4	32	$4s^2$—$4p^6$	$4d^{10}$ $4f^{14}$ ....→	6	32
				.....→	7	
O	5	50	$5s^2$—$5p^6$	$5d^{10}$ $5f^{14}$ $5g^{18}$		
P	6	72	$6s^2$—$6p^6$	$6d^{10}$ $6f^{14}$ $6g^{18}$ $6h^{22}$		
Q	7	98	$7s^2$—$7p^6$	$7d^{10}$ $7f^{14}$ $7g^{18}$ $7h^{22}$ $7i^{20}$.		

Acest tabel indică, de asemenea, și relația între structura electronică a atomului și structura sistemului periodic.

Straturile atomice în acest tabel sînt indicate prin șiruri orizontale, structura fiecărei perioade prin nivelele s, p, d, f unite prin linii scurte groase și perioadele complete (cu numărul lor de ordine și lungimea exprimată ca număr de elemente) prin linii întrerupte ascendente, terminate cu săgeți. În acest mod tabelul 6.4. unește cele două serii:

I — numărul de electroni prezent în straturile complete ($N = 2n^2$).

II — numărul de elemente prezent în fiecare perioadă ($X = 2x^2$). O formulă simplă exprimă relația dintre numărul de elemente din perioadă X și numărul cuantic principal n al stratului exterior. „Această formulă poate fi numită „cheia de boltă" a sistemului periodic din cauză că asemenea unei chei de boltă completează arcul ce unește atomul cu sistemul periodic":

$$X = \frac{[2n + 3 + (-1)^n]^2}{8} \qquad (6.10)$$

În tabelul 6.4. termenii legați prin linii groase reprezintă constituenții configurației electronice a atomilor aparținînd la aceeași perioadă. Exceptînd primele trei perioade, succesiunea lor nu semnifică ordinea în care se dispun electronii în timpul procesului de construcție, adică cea corespunzătoare poziției relative a nivelelor. Aceasta reiese și din tabelul 6.5.Ordinea de ocupare este determinată de numărul de ordine al perioadei. În prima, a doua și a treia perioadă ordinea este ns și $ns \rightarrow np$. În a patra și a cincea $\rightarrow$ ordinea este $[ns] \rightarrow (n-1)d \rightarrow ns \rightarrow np$, în care electronii din nivelul ns, figurat între paranteze patrate, sînt ulterior absorbiți în nivelul $(n-1)\,d$.

În perioadele a 6-a și 7-a ordinea de completare cu electroni este aceeași ca în perioadele a 4-a și a 5-a, dar după completarea nivelului d, 14 electroni se plasează în nivelul f, aceasta determinînd grupa internă a pămînturilor rare. Prin analogie cu lantanoidele în perioada a 6-a, se postulează actinoidele în perioada a 7-a.

Diagrama de energie generalizată dă numai aproximativ ordinea acestor nivele care diferă de fapt de la un atom la altul. Această diagramă este un ghid general pentru procesul de construcție în care fiecare electron se așează pe nivelul energetic cel mai jos disponibil conform explicației ante-

TABELUL 6.5.

Sistemul periodic — diagrama de energie generalizată

Variabila în seria Rydberg (x)	1	2	2	3	3	4	4
Număr de elemente în fiecare perioadă (serii Rydberg) $X = 2x^2$	2	8	8	18	18	32	32
Energie înaltă					—g—	—f—	—d—
					—f—	—d—	—p—
							—s—
				f	—d—	—p— —s—	
				—d—	—p— —s—		
			—d—	p —s—			
			—p— —s—				
Energie joasă		—p— —s—					
	—s—						
Nr. perioadei	1	2	3	4	5	6	7

rioare. Tabelele 6.4. și 6.5. pot fi considerate ca utile din punct de vedere *mnemotehnic* dînd cititorului posibilitatea de a intui relația între structura electronică a atomului și structura sistemului periodic, fără a intra în detalii.

Din multitudinea de scheme mnemotehnice care reflectă dependența energiei subnivelelor de suma $(n + l)$ am selectat pe cea reprezentată în figura 6.8, care este mai des utilizată.

Orbitalii sînt ocupați în ordinea în care sînt intersectați de seriile de săgeți paralele. Excepție o constituie faptul că se adaugă un singur electron $5d$ înainte de ocuparea subnivelului

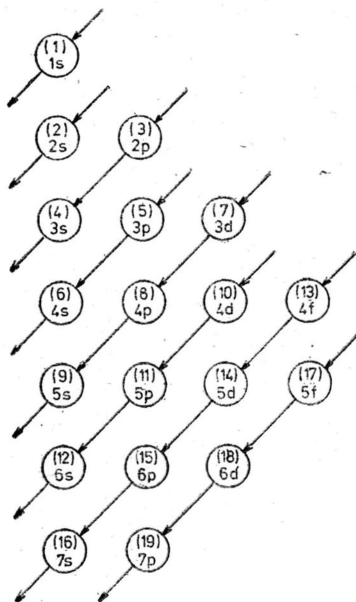


Fig. 6.8. Ordinea de ocupare a orbitalelor.

4*f* în perioada a 6-a. În mod analog în perioada a 7-a, unul sau mai mulți electroni 6*d* apar înaintea celor 14 electroni 5*f*.

Principiile generale de construcție ale sistemului periodic sînt deci următoarele:

1. Construcția fiecărei perioade începe cu electroni *s* și se termină cu electroni *p*.

2. Completarea nivelului *p* în conjuncție cu nivelul *s*, prealabil format, duce la o configurație stabilă de octet a gazului inert. Aceasta indică din punct de vedere al mecanicii cuantice faptul că fiecare perioadă trebuie să se termine cu un gaz rar.

3. Cei 8 electroni *s* și *p* sînt totdeauna acomodați în stratul exterior al atomului (perisferă) și acești electroni sînt *electronii de valență*; de aceea valența nu poate depăși 8.

4. Cei 10 electroni *d* participă în procesul de construcție internă.

5. Cei 14 electroni care intră în substraturi *f* determină formarea grupei pămînturilor rare.

Este necesară, pentru o înțelegere a tendințelor actuale în explicarea legăturii dintre sistemul periodic și structura electronică a atomilor, lămurirea noțiunilor de miez și perisferă.

Miezul (traducerea cuvîntului englez *core*) — este partea internă a atomului cuprinzînd nucleul și straturile electronice interioare, complete, cu electronii puternic reținuți.

Perisfera este stratul electronic exterior sau stratul incomplet cu electronii ușor detașabili. Electronii detașați din perisferă sînt electronii de valență. Valența va depinde de numărul de electroni ce pot fi acomodați în perisferă și de asemenea de numărul prezent de electroni care sînt detașabili sau sînt ecranați (shared) de către electronii interiori. Este posibilă o clasificare a elementelor în acord cu aceste două noțiuni (v. tabelul 6.6.). În general vorbind, *miezul determină perioada scurtă* sau subperioada pe cînd, *perisfera determină grupa* în care se află elementul în sistemul periodic.

A reieșit din această prezentare că proprietățile elementelor și, în consecință, aranjarea lor în sistemul periodic

TABELUL 6.6.

Clasificarea elementelor în acord cu noțiunile de *core* și *perisferă*

Tip de atomi	Tipul de „core"	Tip de perisferă	Număr de straturi active
1. Gaz inert	de tip *gaz inert* — terminat prin substrat *p* complet —	Absent	0
2. Elementele perioadelor scurte din grupa a 1-a., a 2-a	— de tip *gaz inert*	1—7 electroni	1
3. Elementele subgrupelor *B*	tip *cupro* — terminat prin substrat *d* complet —	1—7 electroni	1
4. Elementele de tranziție (grupele a 3-a la a 8-a)	tip *de tranziție* între gaz inert și tip cupro — — umplerea substratului *d* —	2—8 electroni	2
5. Pămînturi rare (lantanoide actinoide)	Tip *de tranziție internă* — umplerea pe substratul *f*	2—3 electroni	3

depind de următoarele caractere fundamentale ale atomilor; numărul atomic, masa atomică (prin numărul de masă și procentul de izotopi) tipul de miez, tipul de perisferă, numărul electronilor de valență.

6.4. Tendințe actuale în formularea tabelului periodic al elementelor.

Din capitolele 2 și 4 a reieșit că cercetătorii dornici să sistematizeze cît mai adecvat elementele construiau la început sisteme de elemente pe baza asemănării observate în proprietățile fizice și chimice ale unor grupe de elemente. Explicarea cauzei acestor asemănări surprinzătoare a fost dată doar prin crearea unui model satisfăcător al structurii electronice a atomilor și constă în asemănarea configurației electronice a atomilor elementelor respective. Există o asemănare pe verticală foarte pronunțată care generează grupele sistemului periodic, și pentru unele elemente există și o asemănare pe orizontală (observabilă la elementele tranziționale, pregnantă în cazul lantanoidelor).

Luînd în considerare că esența sistemului periodic constă în structura electronică a atomilor elementelor, mulți autori au încercat o aranjare a elementelor astfel încît să se evidențieze cît mai mult această structură. Un exemplu este reprezentat în figura 6.9. propusă de H. Longuet-Higgins*. În această figură este acordată o atenție deosebită ordinei de umplere a subnivelelor electronice ale atomilor în funcție de creșterea energiei stărilor. De aceea elementele care, în formele obișnuite de redare ale sistemului periodic se află în partea superioară a reprezentării, aici se află în partea inferioară corespunzînd energiei și complexității celei mai scăzute (și deci stabilității celei mai mari). În conformitate cu proprietatea pe care o evidențiază (ordinea de completare a subnivelelor electonice), tabelul imaginat de Longuet-Higgins este comod, marcînd toate inversiunile pe care le-am discutat anterior. Dar, din punct de vedere al sintezei de informații pe care o oferă forma lungă a sistemului periodic, tabelul acesta este deficitar și nu o poate substitui. Faptul că se propun atîtea tabele arată diversitatea de opinii asupra regularităților demne de luat în seamă, dificultatea de a alege forma cea mai bună.

* H. Longuet-Higgins. J. Chem. Educ. 34.30 (1957).

113 118
Fr Ra | 7p | 104 112
7s | Ac | 6d | Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md 102 103
5f
Tl Pb Bi Po At Rn
Cs Ba | 6p | Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg
6s | La | 5d | Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
4f
In Sn Sb Te I Xe
Rb Sr | 5p | Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd
5s | Ga Ge As Se Br Kr | 4d
K Ca | 4p | Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn
4s | Al Si P S Cl Ar | 3d
Na Mg | 3p
3s | B C N O F Ne
Li Be | 2p
2s
H He
1s

Fig. 6.9. Construcţia tabelului periodic după Longuet-Higgins.

„Periodicitatea de grup a elementelor este cel mai important principiu coordonator cunoscut în știința fizico-chimică. El merită să fie descris ca formînd piatra unghiulară a fizicii atomice moderne."

D. Clark, 1938

7. PROPRIETĂȚILE PERIODICE ȘI NEPERIODICE ALE ELEMENTELOR

Cercetări intense în domeniul chimiei anorganice au dus la acumularea unui volum mare și variat de date.

Problema care se pune este modul în care trebuie prezentate aceste date pentru ca, pe baza lor, să se poată aprecia tipul de comportare a unei substanțe simple sau compuse.

Tratatele care abundă în înșiruiri de date despre elemente și compuși, despre proprietățile lor, metodele de preparare, despre reacțiile chimice la care iau parte, apelează foarte mult la memorie și fac ca acest domeniu al chimiei, atît de legat de tot ce ne înconjoară, să fie de-a dreptul dezagreabil.

Chimia anorganică modernă trebuie să coreleze permanent proprietățile fizice și chimice ale elementelor de structura electronică a atomilor.

Proprietățile determinate de configurația învelișului electronic exterior, care după cum s-a arătat în capitolul 6 se repetă periodic, sînt *proprietăți periodice.*

Numeroși cercetători au încercat să exprime cantitativ, printr-o ecuație matematică, periodicitatea proprietăților în funcție de parametrii caracteristici atomului. Una din cele mai interesante lucrări în această direcție este cea a cercetătorilor chinezi Chin-Fang Hsueh și Ming-Chien Chiang care consideră că orice proprietate periodică este compusă din doi factori, un *factor periodic* determinînd periodicitatea și un *factor de amplitudine* care determină modificările valorilor numerice ale unei anumite proprietăți într-o grupă dată de elemente.

Factorul de periodicitate este considerat ca o funcţie de configuraţia electronică exterioară a atomului, iar factorul de amplitudine depinde de starea energetică şi raza atomică.

Prin corelarea variaţiei celor doi factori Hsueh şi Chiang, obţin ecuaţia:

$$P = k\frac{Z^{\alpha}}{n^{\beta}}\left[\int V \cdot dZ\right]^{\gamma} \qquad (7.1)$$

în care valoarea numerică a unei proprietăţi periodice P este corelată cu numărul atomic Z al elementului considerat, valenţa V o funcţie de factorul periodic, γ numărul cuantic principal n şi doi parametri α şi β, constanţi pentru o grupă dată de elemente, dar diferiţi pentru fiecare grupă.

Utilizînd această ecuaţie, autorii au evaluat valorile numerice ale unor proprietăţi ale atomilor, rezultatele obţinute dovedindu-se a fi în bun acord cu datele experimentale. Trebuie totuşi să menţionăm că această ecuaţie, ca de altfel toate celelalte ecuaţii propuse de diverşi alţi cercetători nu se bucură de o răspîndire prea largă, deoarece reliabilitatea (adică posibilitatea de a le exprima printr-o relaţie matematică proprietăţilor periodice este deficitară).

Într-o primă etapă se vor prezenta proprietăţile periodice fizice şi chimice mai importante ale atomilor individuali pentru a avea baza teoretică necesară în explicarea comportării acestora în stare de agregat. În continuare, avînd o imagine clară a variaţiei proprietăţilor atomilor în stare de agregat se va exemplifica modul în care se pot prevedea proprietăţile fizice şi chimice ale unei anumite clase de compuşi.

7.1. **Raza atomică şi raza ionică**

În teoriile clasice asupra structurii atomului, atomii şi ionii sînt consideraţi drept sfere rigide, în contact una cu alta în stare solidă. De aici decurge logic că fiecare atom sau ion are o rază bine definită. Acest concept a dat posibilitatea dezvoltării cristalochimiei şi s-au putut corela multe proprietăţi ale atomilor şi ionilor cu dimensiunea acestor sfere rigide.

În lumina cunoştinţelor actuale asupra structurii atomului, dimensiunea unui atom este dificil de definit. Ca urmare a naturii ondulatorii a electronului, norul electronic este difuz şi deci atomului nu i se poate atribui o suprafaţă exterioară bine delimitată. Cu toate acestea este utilă defini-

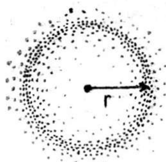


Fig. 7.1. Raza atomului liber.

rea noțiunii de rază atomică în vederea explicării, în continuare, a numeroase proprietăți ale atomilor.

Se poate considera drept *raza atomului liber distanța de la nucleu la punctul de densitate electronică radială maximă a orbitalului atomic ocupat* (figura 7.1.). Aceasta se poate evalua numai din calcule, pe baza formulei derivate din modelul atomic al lui Niels Bohr, care, pentru atomul de hidrogen, în stare fundamentală, are forma:

$$r_H = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 5{,}3 \times 10^{-11}\text{m} = 53\ \text{pm}. \qquad (7.2)$$

în care toate mărimile sînt constante universale, și anume:

ε_0 — permitivitatea vidului ($8{,}85 \times 10^{-12}$ F/m)
h — constanta lui Planck ($6{,}63 \times 10^{-34}$ J.s)
m — masa electronului ($9{,}1 \times 10^{-31}$ Kg)
e — sarcina electronului ($1{,}6 \times 10^{-19}$C)

Raza atomului de hidrogen este cunoscută ca *raza Bohr* și este adoptată ca unitate de rază atomică.

Pentru alți atomi, raza atomului liber se calculează din relația:

$$r = \frac{(n_{ef})^2}{Z_{ef}} r_H \qquad (7.3)$$

în care n_{ef} este numărul cuantic principal efectiv, Z_{ef} reprezintă sarcina nucleară efectivă, mărimi care sînt prezentate mai detaliat în paragraful 7.2.

Raza atomului liber nu poate fi însă determinată prin nici o metodă experimentală.

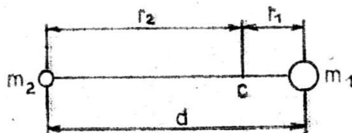


Fig. 7.2. Modelul unei molecule diatomice.

Tehnicile experimentale permit însă observarea unor proprietăți ale atomilor în stare de agregat din care se pot stabili atît pozițiile de echilibru ale nucleelor atomilor adiacenți cît și lungimea unei legături; din datele obținute se poate evalua apoi *raza atomică relativă*. În cele ce urmează acest tip de rază va fi prezentat, dar cu denumirea simplificată de „rază atomică".

În funcție de tipul de legătură stabilit între cei doi atomi adiacenți se definesc: *raza covalentă*, *raza metalică* și *raza ionică*. De multe ori raza covalentă și cea metalică se denumesc prin termenul sinonim de *rază atomică*.

Valorile razelor atomice și ionice sînt foarte mici și de aceea se exprimă în Ångstromi (1Å = 10^{-10} m).

Cele mai eficiente metode utilizate în determinarea lungimii unei legături se bazează pe interacția dintre materie și radiația electromagnetică. Interacția însoțită de un schimb de energie face obiectul spectroscopiei atomice și moleculare iar cea în care radiația este numai împrăștiată de materie este studiată în cadrul metodelor de difracție.

*Metodele spectroscopice** dau în cele mai multe cazuri informații destul de precise asupra structurii moleculare.

Dintre metodele spectroscopiei moleculare, informații valoroase referitoare la lungimea unei legături se obțin din studiul spectrelor de rotație ale moleculelor.

Pentru a exemplifica vom considera cazul cel mai simplu al unei molecule diatomice heteronucleare, reprezentată schematic în figura 7.2, aflată într-o anumită stare de rotație. Dacă această moleculă absoarbe o cantitate mică de energie, cuantificată** însă, poate executa o mișcare de rotație în jurul unei axe, de exemplu în jurul axei C, perpendiculară pe axa internucleară care trece prin centrul de greutate al sistemului (figura 7.3.).

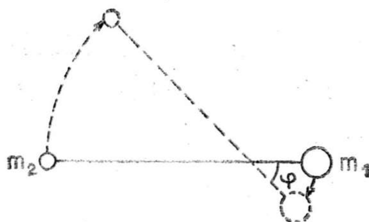


Fig. 7.3. Modelul unei molecule diatomice în rotație.

* Textele culese cu corp 8 se adresează cititorilor care vor să aprofundeze problemele expuse.

** O mărime fizică care poate lua numai *anumite* valori este o mărime cuantificată.

În acest mod molecula trece de pe un nivel energetic de rotație pe altul, totalitatea tranzițiilor formînd un spectru de rotație. În figura 7.4. este reprezentat spectrul de rotație al moleculei de acid clorhidric.

Cum mărimea cuantei absorbite este mică (0,01 eV sau chiar mai mică) spectrul de rotație apare la lungimi de undă foarte mari ($E \sim 1/\lambda$) adică în domeniul I.R. îndepărtat (450–200 cm^{-1}) și / sau al microundelor (0,1–10 cm^{-1}).

Energia de rotație pentru o moleculă diatomică este dată de relația:

$$E_{rot} = hBJ(J + 1) \tag{7.4}$$

în care: h — constanta lui Planck

B — constanta de rotație, legată de momentul de inerție al moleculei prin relația:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \tag{7.5}$$

J — număr cuantic de rotație, care poate lua valori, numai numere întregi de la 0, 1, 2, ...

I — momentul de inerție al moleculei.

Pentru o tranziție de rotație, energia tranziției este dată de relația:

$$\Delta E_{rot} = E_{1\,rot} - E_{2\,rot} = h\nu \tag{7.6}$$

Corelînd ecuațiile (7.4)(7.5) și (7.6) se obține:

$$\nu = BJ(J + 1)$$

Știind că sînt permise numai acele tranziții de la un nivel cuantic energetic de rotație la altul, pentru care $\Delta J = \pm 1$, în cazul tranziției de la nivelul cuantic caracterizat de $J = 0$ la $J = 1$ se obține:

$$\Delta\nu = 2B = 2h/8\pi^2 I \tag{7.7}$$

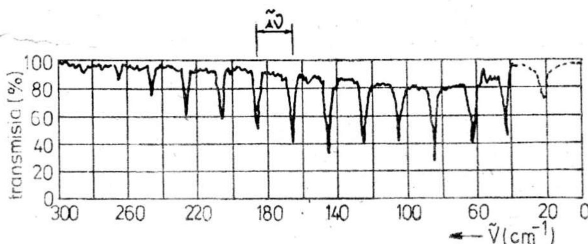


Fig. 7.4. Spectrul de rotație al moleculei de acid clorhidric.

$\Delta\nu$ se citește ușor în spectrul de rotație, dată fiind echidistanța liniilor spectrale, caracteristice acestui spectru.

Din $\Delta\nu$ se calculează momentul de inerție al moleculei I, care este corelat cu distanța internucleară d, prin relația:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} d^2 \tag{7.8}$$

Din distanța internucleară, d, se evaluează raza atomică sau ionică.

Spectrele de rotație, deși dau informații foarte precise asupra distanței de echilibru, impun limitarea studiului numai la moleculele care au un moment de dipol permanent (HCl, H_2O)și numai la cele în stare gazoasă.

Pentru moleculele care n-au moment de dipol permanent (O_2, Cl_2) se aplică spectroscopia de rotație Raman, care are un cîmp mai larg de acțiune în sensul că se aplică atît la substanțele în stare lichidă cît și la cele în stare gazoasă.

Metodele de difracție cuprind diverse tehnici și anume difracția radiațiilor X, a electronilor și neutronilor, toate avînd în general aceeași bază teoretică, dar date fiind particularitățile fiecărui tip de unde, fiecare metodă este convenabilă pentru o anumită situație.

Fenomenul de difracție, descoperit de Francesco Maria Grimaldi (1618—1663), reprezintă curbarea unei unde după trecerea unui obstacol. Difracția este caracteristică undelor de orice tip. Astfel ca urmare a difracției undelor sonore putem auzi după colțuri. Difracția unei unde printr-o fantă de dimensiunea a este reprezentată în figura 7.5. Fenomenul de difracție nu are loc dacă raportul dintre dimensiunea fantei a și lungimea de undă a radiației (a/λ) este mare.

Dacă un fascicul de radiații cade pe un plan, prevăzut cu mai multe fante, undele difractate se pot combina astfel

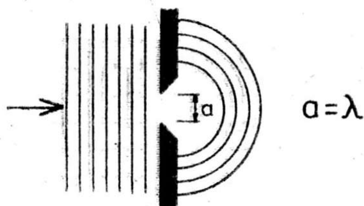


Fig. 7.5. Difracția unei unde plane cu lungimea de undă λ, printr-o fantă cu lărgimea a, în care $a = \lambda$.

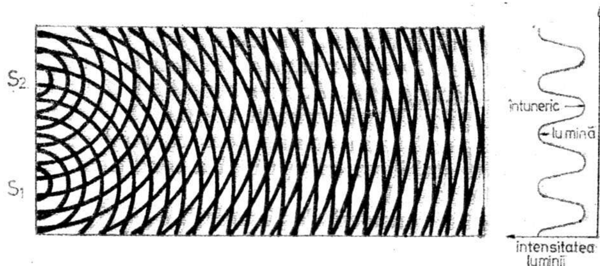


Fig. 7.6. Desenul original al lui Thomas Young, arătînd efectele de interferență prin suprapuneri de undă (Plasați ochiul stîng lîngă marginea din stînga și priviți de-a lungul figurii la unghi mic (Din David Halliday și Robert Resnick, Fizică, vol. II, p. 432).

încît energia lor să nu fie uniform distribuită în spațiu, ci să pezinte maxime și minime adică *interferează* (figura 7.6).

În metodele de difracție se folosesc rețele de difracție care conțin un număr foarte mare de fante. În anul 1912, fizicianul german Max von Laue a avut o idee extrem de ingenioasă și anume să utilizeze drept rețele de difracție cristale, iar ca unde care să se difracte *radiațiile X*, a căror lungime de undă este în jur de 1 Å, deci de dimensiuni apropiate distanțelor interatomice. Așezînd o placă fotografică în spatele cristalului, pe aceeași direcție cu sursa de radiații *X* după developare a apărut un desen geometric regulat, format din nenumărate puncte negre, denumite ulterior „pete Laue", care dau o imagine asupra modului în care sînt așezate particulele în rețea (figura 7.7)

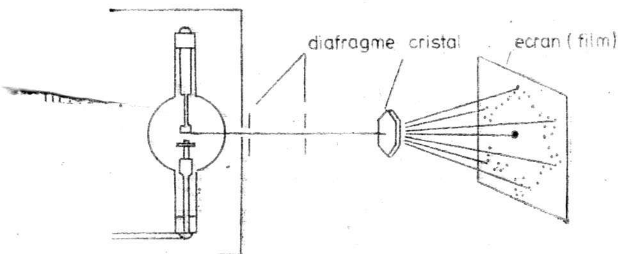


Fig. 7.7. Experiența lui Laue pentru demonstrarea difracției radiațiilor *X* în cristale.

Descifrarea ansamblului de imagini punctiforme s-a dovedit a fi destul de dificilă. Un mare merit în interpretarea acestora le revine savanților englezi William H. Bragg, tatăl, și William L. Bragg, fiul. Aceștia simplifică mult tratarea difracției radiațiilor X prin cristale arătînd că efectul acesta poate fi conceput într-un anumit sens ca unul de reflexie, fapt ce permite stabilirea cu ușurință a condițiilor de interferență a radiațiilor X.

Astfel, dacă se consideră două radiații R_1 și R_2, refractate de atomii a două plane paralele ale unui cristal (figura 7.8) între cele două radiații apare o diferență de drum egală cu $AB + BC$, la ieșirea lor din cristal. Fenomenul de interferență apare numai cînd această diferență de drum este egală cu lungimea de undă a radiațiilor incidente sau cu un multiplu, n, al acestora, adică dacă:

$$AB + BC = n\lambda \text{ în care } n = 1, 2, 3, \ldots \tag{7.9}$$

cum

$$AB = BC$$

$$2AB = n\lambda$$

Dar

$$\sin\alpha = \frac{AB}{d}$$

deci

$$AB = d \sin\alpha$$

și

$$2d \sin\alpha = n\lambda \tag{7.10}$$

ultima relație fiind cunoscută ca *relația Bragg*.

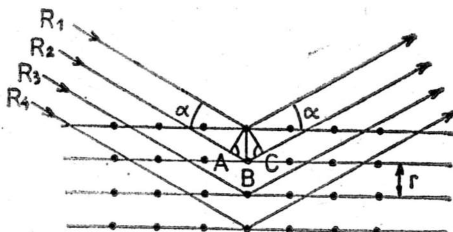


Fig. 7.8. Interferența razelor X la reflexia pe planurile unei rețele cristaline.

Cunoscînd din măsurători unghiul α, sub care se trimite fasciculul de raze X, se poate afla deci distanța internucleară *d*.

Difracția electronilor, pusă în evidență de C.J. Davisson, L.H. Germer în S.U.A. și G.P. Thomson în Anglia, ca și cea a neutronilor sugerată și experimentată în anul 1936 de Halban și Preiswerk produce efecte asemănătoare radiațiilor X.

Demn de menționat este faptul că radiațiile X sînt împrăștiate de învelișul electronic. Fasciculul de electroni este împrăștiat atît de nuclee, cît și de învelișul electronic. Neutronii la rîndul lor sînt împrăștiați de nucleele atomilor. De aceea metoda de difracție a radiațiilor X este utilizată în analiza atomilor mai grei (pentru substanțele aflate în stare solidă). Spectrele de difracție a electronilor își găsesc o mare aplicabilitate în determinarea poziției atomilor ușori, în moleculele în stare gazoasă. Tehnica de difracție a neutronilor deși prezintă dificultăți experimentale deosebit de mari, este foarte utilă, în special, în determinarea poziției atomilor de hidrogen. De obicei se determină structura unui compus prin metoda difracției cu radiații *X* și apoi se determină poziția atomilor de hidrogen prin tehnica difracției neutronilor.

În cele de mai sus s-a încercat să se explice, pe scurt, modul în care se poate determina lungimea unei legături a doi atomi adiacenți. Problema care interesează în continuare este evaluarea razei fiecărui atom sau ion din această distanță internucleară.

Raza metalică este dată de jumătatea distanței dintre doi atomi adiacenți din rețeaua metalică.

În același mod se calculează *raza covalentă* în cazul atomilor din moleculele diatomice homonucleare (Cl_2, Br_2) sau din rețelele atomice (C grafit). Avînd determinate astfel cîteva raze covalente se pot evalua și altele pe baza legii aditivității. Astfel, de exemplu, din lungimea legăturii Cl—Cl, egală cu 1,988 Å, raza covalentă a atomului de clor este 0,994 Å; dacă lungimea legăturii C — Cl este egală cu 1,766 Å, înseamnă că raza covalentă a atomului de carbon este egală cu 1,766 — 0,994 = 0,772 Å, valoarea obținută fiind în bună concordanță cu rezultatele experimentale (0,771 Å).

Metoda bazată pe regula aditivității dă rezultate bune în multe cazuri; micile diferențe care apar între valorile teoretice ale razelor covalente și cele experimentale se datorează caracterului parțial ionic al legăturii covalente.

În acest mod s-au elaborat de către M.L. Huggins, L. Pauling și alți cercetători, primele tabele de raze covalente și metalice. Diferențele care apar între valorile razelor atomice prezentate de diverși autori nu sînt prea mari și în tot cazul din toate tabelele se remarcă aceeași variație a razelor atomice în sistemul periodic. *Importantă este utilizarea aceluiași set de valori în comentarea unor proprietăți.* În tabelul 7.1 este prezentat un astfel de set de valori de raze atomice.

Razele atribuite ionilor se numesc *raze ionice*.

Des utilizate în evaluarea valorilor razelor ionice din distanțe interionice sînt metoda lui Landé și metoda lui L. Pauling.

Se va prezenta *metoda lui Landé* pentru calculul razei ionului Li^+ din iodura de litiu. Iodura de litiu cristalizează în sistemul cubic, nodurile rețelei cristaline fiind ocupate de ioni de litiu și ioni de iod (figura 7.9.).

Deoarece volumul anionului este mult mai mare decît al cationului, anionii pot fi considerați a fi în contact direct unul cu altul.

Astfel că o secțiune printr-o față a rețelei iodurii de litiu, poate fi prezentată ca în figura 7.10.

Din figura 7.10. rezultă că:

$$(2r_{I^-})^2 = 2(r_{I^-} + r_{Li^+})^2$$

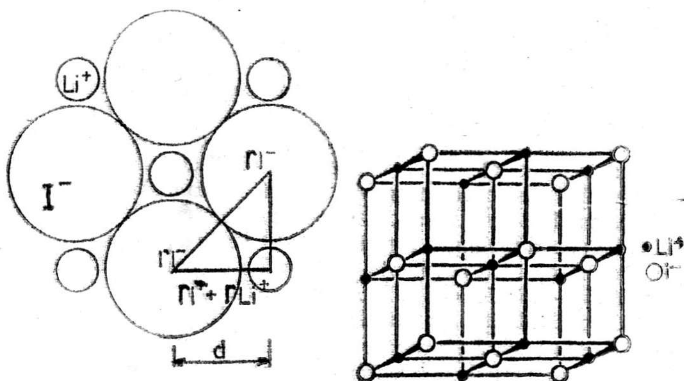


Fig. 7.9. Rețeaua iodurii de litiu (sistem cubic).
Fig. 7.10. Secțiune printr-o față a rețelei iodurii de litiu.

TABEL 71

RAZE COVALENTE ŞI RAZE METALICE (Å)

I	H 0,32																	He 0,93
II	Li 1,225	Be 0,889											B 0,800	C 0,771	N 0,740	O 0,740	F 0,720	Ne 0,71
III	Na 1,572	Mg 1,364											Al 1,248	Si 1,173	P 1,100	S 1,040	Cl 0,994	Ar 0,98
IV	K 2,025	Ca 1,736	Sc 1,439	Ti 1,324	V 1,224	Cr 1,172	Mn 1,168	Fe 1,165	Co 1,157	Ni 1,149	Cu 1,173	Zn 1,249	Ga 1,245	Ge 1,223	As 1,210	Se 1,170	Br 1,142	Kr 1,12
V	Rb 2,160	Sr 1,914	Y 1,616	Zr 1,454	Nb 1,342	Mo 1,291	Tc —	Ru 1,241	Rh 1,247	Pd 1,278	Ag 1,339	Cd 1,413	In 1,497	Sn 1,412	Sb 1,410	Te 1,370	I 1,334	Xe 1,31
VI	Cs 2,350	Ba 1,981	La 1,690	Hf 1,442	Ta 1,343	W 1,299	Re 1,278	Os 1,225	Ir 1,260	Pt 1,290	Au 1,336	Hg 1,440	Tl 1,549	Pb 1,538	Bi 1,520	Po 1,530	At —	Rn —
VII	Fr — —	Ra — —	Ac 1,88	Ku — —	Ha — —	106 — —												

Ce 1,824 (γ)	Pr 1,828 (α)	Nd 1,821	Pm (1,810)	Sm 1,802 (α)	Eu 2,042	Gd 1,802	Tb 1,782	Dy 1,773	Ho 1,766	Er 1,757	Tm 1,746	Yb 1,940 (α)	Lu 1,734
Th 1,800	Pa 1,630	U 1,560	Np 1,550	Pu 1,600	Am 1,740	Cm 1,750	Bk —	Cf —	Es —	Fm —	Md —	No —	Lr —

Raze covalente şi raze metalice (Å).

Deoarece:

$$r_{I^-} + r_{Li^+} = d$$

Rezultă că:

$$4r_{I^-}^2 = 2d^2$$

Deci:

$$r_{I^-} = \frac{d}{\sqrt{2}} \qquad (7.11)$$

Cunoscînd, de exemplu, r_{Li^+}, în baza legii aditivității, se poate evalua r_{I^-} din lungimea legăturii d.

Și aici apar unele abateri mici între valorile razelor ionice calculate și cele determinate experimental, ca urmare a caracterului parțial covalent al legăturii preponderent ionice.

Metoda lui Pauling, utilizată în evaluarea razelor ionice, se bazează pe următoarele presupuneri:

— cationii și anionii sînt în contact unul cu altul și pentru configurații de gaz inert, razele ionilor izoelectronici, adică ale ionilor care conțin același număr de electroni (Na^+, F^-; K, Cl^-; Rb^+, Br^-; Cs^+, I^-) se consideră a fi invers proporționale cu sarcinile nucleare efective, Z_{ef}. Modul de calcul al sarcinii nucleare efective este prezentat în paragraful 7.2.

Astfel în cazul ionilor monovalenți Na^+ și F^-, conform regulilor lui Slater* rezultă că:

$$Z_{ef_{Na^+}} = 11 - (8 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85) = 6,50$$

$$Z_{ef_{F^-}} = 9 - (8 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85) = 4,50$$

deci:

$$\frac{r_{Na^+}}{r_{F^-}} = \frac{Z_{ef_{F^-}}}{Z_{ef_{Na^+}}} = \frac{4,50}{6,50} = 0,69 \qquad (7.12)$$

Pe de altă parte, determinări experimentale au stabilit că în cazul combinației NaF:

$$d_{Na^+ - F^-} = r_{Na^+} + r_{F^-} = 2,31 \qquad (7.13)$$

Din ecuațiile (7.12.) și (7.13.) rezultă deci că $r_{Na^+} = 0,95$ Å și $r_{F^-} = 1,36$ Å.

---

* Pentru a calcula Z_{ef}, în scopul determinării razei ionice, se consideră că toți electronii unui ion au acțiune ecranantă asupra ionului de semn contrar.

Pentru evaluarea razelor ionilor polivalenți, Pauling propune calculul acestora din razele ionilor monovalenți, pe baza relației

$$R_x = R_1 V^{-2/n'-1} \quad (7.14.)$$

în care R_x și R_1 sînt razele ionului polivalent respectiv monovalent, V reprezintă valența ionului polivalent iar n' un factor a cărui mărime este determinată de forțele de repulsie care apar ca urmare a interpenetrării orbitalilor celor doi ioni de semn contrar. Pentru fiecare configurație de gaz inert n' are o anumită valoare și anume: $n' = 5$(He), 7 (Ne), 9 (Ar), 10(Kr), 11 (Xe).

Literatura de specialitate menționează și unele relații empirice utilizate în evaluarea, prin calcul, a razelor ionice. O astfel de relație care a dat rezultate în bună concordanță cu datele experimentale, este cea dată de S.T. Li și C.E. Sun și anume:

$$R_x = 0{,}42 Z^{-1} V^{1/3} n^3 .$$

în care: Z — numărul atomic

V — valența ionului

n — numărul cuantic principal

(Menționăm că pentru perioada a II-a rezultate mai bune se obțin prin înlocuirea lui n^3 cu n^2).

În tabelul 7.2. este prezentat setul de raze ionice dat de L.H. Arhens, completat însă cu valorile razelor ionice ale lantanoidelor și actinoidelor.

Valorile razelor atomice și ionice depind de numeroși factori ca: natura atomilor sau ionilor adiacenți, numărul legăturilor (ordinul legăturii), numărul de coordinație, tipul de hibridizare, starea de oxidare etc.

Astfel, de exemplu, modificarea înconjurării unui atom central cu atomi din ce în ce mai electronegativi determină o micșorare a razei atomului central.

În trecerea de la un anumit tip de rețea cristalină la altul se constată de asemenea o variație a razei ionice. Dacă se consideră NH_4Cl care cristalizează în rețea de tip NaCl (la temperaturi mai mari de 184,3°C) caracterizată prin numărul de coordinație 6 sau în rețea de tip CsCl (la temperaturi sub 184,3°C), la care numărul de coordinație este 8, s-a constatat o creștere a distanței interionice, deci implicit

TABEL 72

RAZE IONICE (Å)

I	H 1- 2,08																	He
II	Li 1+ 0,68	Be 2+ 0,35											B 3+ 0,23	C 4+ 0,16	N 3+ 0,16 5+ 0,13	O 2- 1,40	F 1- 1,33	Ne —
III	Na 1+ 0,97	Mg 2+ 0,66											Al 3+ 0,51	Si 4+ 0,42	P 3+ 0,44 5+ 0,35	S 1- 1,84 4+ 0,37 6+ 0,30	Cl 1- 1,81 5+ 0,34 7+ 0,27	Ar —
IV	K 1+ 1,33	Ca 2+ 0,99	Sc 3+ 0,81	Ti 3+ 0,76 4+ 0,68	V 2+ 0,88 3+ 0,74 4+ 0,63 5+ 0,59	Cr 3+ 0,63 6+ 0,52	Mn 2+ 0,80 3+ 0,66 4+ 0,60 7+ 0,46	Fe 2+ 0,74 3+ 0,64	Co 2+ 0,72	Ni 2+ 0,69	Cu 1+ 0,96 2+ 0,72	Zn 2+ 0,74	Ga 3+ 0,62	Ge 2+ 0,73 4+ 0,53	As 3+ 0,58 5+ 0,46	Se 1- 1,98 4+ 0,50 6+ 0,42	Br 1- 1,96 5+ 0,47	Kr —
V	Rb 1+ 1,47	Sr 2+ 1,12	Y 3+ 0,92	Zr 4+ 0,79	Nb 4+ 0,74 5+ 0,69	Mo 4+ 0,70 6+ 0,62	Tc 7+ 0,56	Ru 4+ 0,67	Rh 3+ 0,68	Pd 3+ 0,80 4+ 0,65	Ag 1+ 1,26 2+ 0,89	Cd 2+ 0,97	In 3+ 0,81	Sn 2+ 0,93 4+ 0,71	Sb 3+ 0,76 5+ 0,62	Te 2- 2,21 4+ 0,70 6+ 0,56	I 1- 2,20 5+ 0,62 7+ 0,50	Xe —
VI	Cs 1+ 1,67	Ba 2+ 1,34	La 3+ 1,14	Hf 4+ 0,78	Ta 5+ 0,68	W 4+ 0,70 6+ 0,62	Re 4+ 0,70 7+ 0,56	Os 4+ 0,69	Ir 4+ 0,68	Pt 2+ 0,80 4+ 0,65	Au 1+ 1,37 3+ 0,90	Hg 2+ 1,10	Tl 1+ 1,47 3+ 0,95	Pb 2+ 1,20 4 0,84	Bi 3+ 0,96 5+ 0,74	Po	At	Rn —
VII	Fr —	Ra 2+ 1,43	Ac 3+ 1,076	Ku	Ha	106												

Ce 3+ 1,07	Pr 3+ 1,06	Nd 3+ 1,04	Pm 3+ 1,06	Sm 3+ 1,00	Eu 3+ 0,98	Gd 3+ 0,97	Tb 3+ 0,93	Dy 3+ 0,92	Ho 3+ 0,91	Er 3+ 0,89	Tm 3+ 0,87	Yb 3+ 0,858	Lu 3+ 0,85
Th 3+ 1,14	Pa 3+ 1,12	U 3+ 1,11	Np 3+ 1,09	Pu 3+ 1,07	Am 3+ 1,05	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	(No)	Lr

a razelor ionice, cu aproximativ 3% pentru ultimul tip de rețea.

Experimental, s-a remarcat faptul că razele covalente rămîn aproape constante pentru un atom dacă ordinul legăturii rămîne constant. Astfel raza atomului de carbon variază într-un domeniu foarte îngust de valori (0,760—0,775 Å) într-un număr mare de hidrocarburi saturate. Dacă însă ordinul legăturii crește, raza atomică se micșorează. Astfel raza covalentă a atomului de carbon implicat într-o legătură dublă sau triplă este de aproximativ 0,667 Å respectiv 0,603 Å.

Razele ionice se modifică de asemenea cu modificarea stării de oxidare a ionului. O creștere a stării de oxidare duce la o scădere a razei ionice.

De aceea, trebuie specificat că datele din tabelul 7.1. reprezintă raze metalice pentru numărul de coordinație 12, iar cele covalente sînt caracteristice atomilor implicați în legături simple. Razele ionice (tabel 7.2) au fost evaluate utilizînd drept standard rețeaua cristalină de tip NaCl, caracterizată prin numărul de coordinație egal cu 6. Pentru alte numere de coordinație se folosesc factori de transformare. Astfel la trecerea de la numărul de coordinație 6 la 8, factorul de transformare este 1,03, iar de la 6 la 4 este 0,94. Din acestea rezultă că la trecerea de la un număr de coordinație la altul modificările razelor nu sînt totuși foarte mari.

Trebuie menționat de asemenea că toate aceste valori ale razelor ionice se referă la ionii componenți ai unei rețele cristaline. Ele nu se aplică la ionii solvatați, din soluțiile de electroliți, deși se presupune un paralelism între razele ionilor din rețeaua cristalină și cei solvatați. Din păcate însă un set complet de valori al razelor ionilor solvatați lipsește din literatura de specialitate pînă la ora actuală.

Deci, din cele prezentate mai sus, rezultă că un tabel complet al razelor atomice și ionice ar trebui să conțină numeroase valori ale razei pentru un singur atom sau ion, valori care să țină seama de toți acești factori care influențează mărimea unei raze. O singură valoare pentru raza atomică sau ionică are un rol numai orientativ permițînd aprecierea variației acestora în sistemul periodic.

Din examinarea datelor cuprinse în tabelul 7.1. și 7.2. se remarcă faptul că *într-o perioadă razele atomice și ionice scad odată cu creșterea numărului atomic*. Această descreștere

a razelor în perioadă se datorează creșterii sarcinii nucleare fără o modificare a numărului cuantic principal deci a nivelelor energetice. La valori mari ale numărului atomic scăderea razei este mai puțin pronunțată.

În timp ce pentru elementele reprezentative scăderea razei atomice este remarcabilă, de exemplu de 0,505 Å, pentru perioada a II-a, de la litiu la fluor, pentru elementele tranziționale de tip *d* și *f* scăderea este mai puțin pronunțată (de 0,290 Å de la scandiu la nichel și de 0,090 Å pentru atomii lantanoidelor). Explicația constă în aceea că la elementele tranziționale electronul distinctiv se plasează în nivelele interioare (penultim $(n - 1)$, sau antepenultim $(n - 2)$), ceea ce determină mărirea repulsiei electrostatice între electronii exteriori și cei interiori fapt ce contracarează parțial efectul de creștere al sarcinii nucleare.

În seria lantanoidelor se remarcă o ușoară abatere de la această descreștere monotonă a razelor atomice cu numărul de ordine în sensul că atomii de europiu și yterbiu au razele atomice mult mai mari, iar atomul de ceriu mai mici decît ar fi de așteptat. Abaterile menționate s-ar putea explica admițînd că în stare metalică atomii de europiu și yterbiu există sub formă de specii Eu^{+II}, Yb^{+II} (contribuind deci numai cu doi electroni la legătura metalică) cu volum mai mare iar atomul de ceriu sub forma de specii Ce^{+IV}, cu volum mai mic, în timp ce celelalte lantanoide se găsesc numai sub formă de ioni $+$ III (Ln^{+III}), contribuind cu trei electroni la legătura metalică.

În cazul razelor ionice se urmărește variația razelor ionilor izoelectronici, de exemplu O^{-II}, F^- (ambii avînd configurația $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$).

Pentru o serie de ioni izoelectronici raza ionului scade odată cu creșterea sarcinii nucleare.

Astfel:

$$r_{O^{-II}} > r_{F^-} > r_{Na^+} > r_{Mg^{+II}} > r_{Al^{+III}}$$

Scăderea continuă, aproape liniară cu creșterea numărului atomic a razelor ionilor trivalenți ai lantanoidelor și actinoidelor este cunoscută sub denumirea de *contracția lantanoidelor* respectiv *contracția actinoidelor*.

Ca urmare a contracției lantanoidelor raza ionului Er^{+III} cu număr atomic mare ($Z = 68$) este aproape egală cu aceea a ionului Y^{+III} ($Z = 39$). Acesta este unul din motivele

pentru care ionul de ytriu se găsește în natură împreună cu ionii lantanoidelor.

Efectul contracției lantanoidelor se resimte și la elementele care urmează după acestea în sistemul periodic și anume la elementele din perioada a V-a și a VI-a. Astfel hafniul are aproape aceeași rază ca și a zirconiului, niobiul cu a tantalului, iar molibdenul cu a wolframului fapt ce determină asemănarea foarte mare observată în comportarea chimică a acestor elemente, fapt ce ridică mari dificultăți în separarea lor. Efectul contracției lantanoidelor este încă notabil în asemănarea proprietăților paladiului și platinei, dar dispare la grupa IB.

În grupe, atît razele atomice, cît și cele ionice cresc ca urmare a creșterii numărului nivelelor electronice, mărirea sarcinii nucleare neputînd contrabalansa primul efect. Creșterea razei atomice și ionice în grupă devine mai pronunțată la numere atomice mari pentru elementele din grupele principale.

În grupele elementelor tranziționale efectul creșterii sarcinii nucleare se manifestă mai evident și ca urmare creșterea razelor atomice în aceste grupe este mai puțin remarcabilă. Acest fapt este evident și la grupele care urmează după grupele elementelor tranziționale, și anume la grupele a III-a A și a IV-a A.

Trebuie menționat de asemenea că razele anionilor sînt mai mari iar ale cationilor mai mici decît ale atomilor din care provin. Astfel:

$$r_{Pb^{+IV}} = 0{,}84\ \text{Å},\ r_{Pb^{+II}} = 1{,}32\ \text{Å},\ r_{PbO} = 1{,}54\ \text{Å},\ r_{Pb^{-II}} = 2{,}15\ \text{Å}.$$

Examinarea datelor referitoare la razele atomice indică faptul că atomii care au razele atomice cele mai mici sînt situați în colțul din dreapta sus, iar cei mai voluminoși în cel din stînga jos, al sistemului periodic.

Cunoașterea razelor atomice și ionice este importantă în aprecierea a numeroase proprietăți a substanțelor.

Astfel raportul r_{cation}/r_{anion} determină tipul de rețea cristalină adoptată de o substanță preponderent ionică. În tabelul 7.3. sînt prezentate structurile ce pot fi realizate de acești compuși în funcție de raportul rază cation/rază anion.

Apoi, este de așteptat ca atomii cu raze mici să formeze combinații preponderent covalente iar cei cu raze mari com-

TABEL 7.3

STRUCTURI CRISTALINE REALIZATE DE COMPUSII IONICI IN FUNCTIE DE RAPORTUL RAZA CATION / RAZA ANION

r.cation/r.anion	structura	nr. de coordinare
0 – 0,155	lineara	2
0,155 – 0,255	triunghiulara	3
0,225 – 0,414	tetraedrica	4
0,414 – 0,732	octaedrica	6
0,237 – 1	cubica	8

binații preponderent ionice, astfel chimia beriliului (r_{Be} = = 0,889 Å) este de așteptat să cuprindă combinații preponderent covalente, iar cea a bariului (r_{Ba} = 1,981 Å) preponderent ionice.

Ionii cu raze apropiate și aceeași stare de oxidare (ultimul factor nu neapărat necesar) sînt în multe cazuri *izomorfi*, adică se pot înlocui unul cu altul în minerale.

Acestea sînt numai cîteva din implicațiile valorilor razelor ionice și atomice în proprietățile substanțelor.

Trebuie subliniat totuși că luarea în considerare numai a razelor atomice, fără a ține seama și de alți factori ca sarcina nucleară, starea de oxidare, etc. poate duce la concluzii greșite în aprecierea unor proprietăți fizice sau chimice ale atomilor.

7.2. Energia de ionizare.

Ușurința cu care un atom formează ioni pozitivi, prin cedare de electroni, depinde de mărimea energiei de ionizare.

Prin *energie de ionizare, I, se înțelege energia minimă necesară smulgerii unui electron, al celui mai slab legat, dintr-un atom aflat în stare fundamentală sau dintr-un ion, izolat, adică în stare gazoasă**. Din definiție rezultă că pro-

* Tot energie de ionizare reprezintă și energia necesară smulgerii unui electron dintr-o moleculă, dar în cele ce urmează ne vom referi numai la energia de ionizare a unui atom sau ion.

cesul de ionizare este un proces endoenergetic, adică are loc prin absorbție de energie.

Energia de ionizare se exprimă în Jouli (s.i.) sau în eleccron-volți (1 eV = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J). Potențialul de ionizare, care se exprimă în volți, V, este egal în valoare numerică cu energia de ionizare exprimată în electron-volți.

În diagrama din figura 7.11. este redată semnificația energiei de ionizare în cazul atomului de hidrogen, mărime care intervine în ecuația:

$$H + 2{,}25 \cdot 10^{-23}\ eV/atom = H^{+} + e^{-} \qquad (7.15)$$

Aceasta semnifică faptul că un atom de hidrogen absoarbe $2{,}25 \times 10^{-23}$ eV pentru a forma un cation și un electron.

Pentru un mol de atomi de hidrogen, care conține $6{,}023 \cdot 10^{23}$ atomi, energia de ionizare se calculează conform ecuației:

$$I = 1 \text{ mol de atomi de hidrogen} \cdot \frac{6{,}023 \cdot 10^{23} \text{ atomi de hidrogen}}{1 \text{ mol de atomi de hidrogen}} \cdot \frac{2{,}25 \cdot 10^{-23}}{1 \text{ atom de hidrogen}} = 13{,}55 \text{ eV} \qquad (7.16)$$

Deci un mol de atomi de hidrogen absoarbe 13,55eV pentru a forma un mol de cationi de hidrogen și un mol de electroni.

Fiecărui electron dintr-un atom îi corespunde o anumită energie de ionizare. Astfel energia de ionizare primară, I_1,

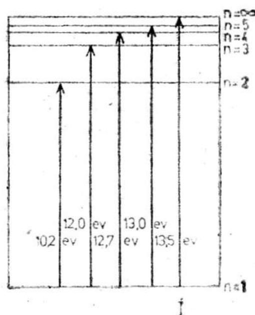


Fig. 7.11. Reprezentarea grafică a conceptului de energie de ionizare în cazul atomului de hidrogen.

este energia corespunzătoare smulgerii ultimului electron, cel mai slab legat, din atomul neutru:



$$X(g) + h\nu = X^{+}(g) + e^{-} \qquad \Delta H = + I_{I}$$

De obicei, cînd în text se folosește termenul de *energie de ionizare*, fără nici o altă specificație, înseamnă că referirea se face la energia de ionizare primară.

Ca urmare a smulgerii unui electron se micșorează repulsia electrostatică între electronii rămași, norul electronic al cationului format devine mult mai compact și în consecință energia de ionizare secundară, I_{II}, corespunzătoare smulgerii celui de al doilea electron, după ce primul a părăsit atomul



$$X^{+}(g) + h\nu = X^{+II}(g) + e^{-} \qquad \Delta H = + I_{II}$$

este mai mare decît energia de ionizare primară, ș.a.m.d.

Energia de ionizare este una din puținele proprietăți ale atomului care poate fi măsurată prin metode directe și anume prin studiul descărcărilor electrice în gaze. Dintre metodele indirecte cea mai des utilizată se bazează pe studiul spectrelor optice de emisie.

Schema unui dispozitiv experimental care poate fi utilizat în *determinarea energiei de ionizare în tuburi de descărcări* în gaze este prezentat în figura 7.12.

Filamentul F, grila G și anodul A sînt sudate într-un tub de cuarț care conține atomi ai elementului de studiat, în cantitate mică, astfel că presiunea să fie în jur de 1 torr. Filamentul F, care servește drept catod, emite electroni prin efect termoelectronic. Electronii care părăsesc filamentul sînt accelerați de diferența de potențial V, aplicată între filament și grilă, fiind frînați în spațiul dintre grilă și anod. Electronii nu pot ajunge la anod, oricare ar fi tensiu-

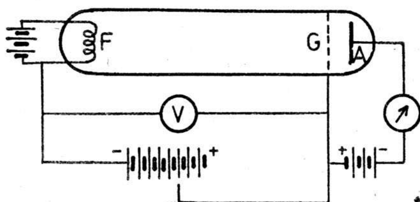


Fig. 7.12. Dispozitiv experimental pentru determinarea energiei de ionizare.

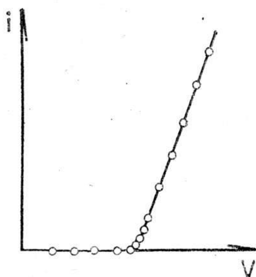


Fig. 7.13. Decelarea potenţialelor de ionizare.

nea de accelerare, deoarece acesta se găseşte la un potenţial inferior grilei cu 0,5 volţi. Ca urmare galvanometrul nu va înregistra trecerea vreunui curent electric. Dacă tensiunea de accelerare devine suficient de mare, electronii emişi de filament vor poseda o energie suficientă pentru îndepărtarea unui electron din atom, luînd astfel naştere ioni pozitivi. Aceştia ajung la anod, sub acţiunea cîmpului accelerator dintre grilă şi anod şi în acest moment galvanometrul va indica trecerea curentului electric. Reprezentînd grafic curba intensitate-tensiune se obţine o diagramă de genul celei din figura 7.13. La tensiuni inferioare potenţialului de ionizare intensitatea curentului este nulă, ca începînd de la această valoare să se observe o creştere rapidă a intensităţii curentului electric.

Mai frecvent, energia de ionizare a unui atom se calculează din *limita unei serii spectrale,* adică stabilind lungimea de undă la care spectrul de linii se transformă într-un spectru continuu (fig. 7.14).

La această lungime de undă electronul este smuls cu o energie cinetică egală cu zero. La frecvenţe superioare acestei

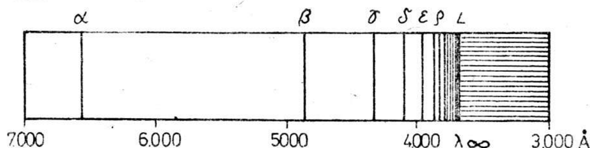


Fig. 7.14. Limita unei serii spectrale, λ_∞ din spectrul optic de emisie al unui atom, utilizată în calculul energiei de ionizare.

limite electronul capătă o energie cinetică finită, necuantificată. Notînd cu λ_∞, lungimea de undă corespunzătoare acestei limite, relația de calcul a energiei de ionizare I este:

$$I = \frac{hc}{\lambda_\infty} \tag{7.17}$$

în care: h — constanta lui Planck, c — viteza luminii ($3 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$).

Valorile energiei de ionizare sînt determinate de numeroși factori dintre care menționăm:

— *sarcina nucleară*. În general creșterea sarcinii nucleare pentru atomii cu același număr cuantic principal, deci pentru cei dintr-o perioadă, determină o creștere a energiei de ionizare ca urmare a creșterii forței de atracție a nucleului pentru electroni.

— *raza atomică*. Este de așteptat ca o creștere a razei atomice să determine o scădere a energiei de ionizare.

— *efectul de ecranare al nivelelor electronice interioare*. Prin efect de ecranare se înțelege efectul de micșorare a atracției exercitat de nucleu asupra unui electron ca urmare a prezenței electronilor interiori, micșorare care se exprimă prin relația, examinată în capitolul 5:

$$Z_{ef} = Z - S$$

Pentru calculul constantei de ecranare S se utilizează setul de reguli empirice date de Slater și anume:

— electronii se împart în următoarele grupe:

$1s$, $2s2p$, $3s3p$, $3d$, $4s4p$, $4d$, $4f$, $5s5p$, etc.,

— electronii din grupele plasate, în șirul de mai sus, la dreapta electronului considerat nu se iau în calcul,

— fiecare electron care se află în aceeași grupă cu electronul considerat contribuie cu 0,35 la ecranare, excepție fac electronii din grupa $1s$ la care contribuția unui electron este de 0,30,

— dacă electronul considerat se află într-un grup nsp, electronii din nivelul penultim, $(n - 1)$, contribuie cu 0,85 la ecranare, iar cei din nivelele interioare, de la $n = 1$ pînă la $n - 2$, contribuie cu 1.

— dacă electronul considerat aparține unui grup d sau f contribuția electronilor din toate grupurile interioare este de 1.

Pentru a înțelege mai bine regulile lui Slater să le aplicăm pe cîteva exemple:

exemplul 1 atomul de azot, N, are $Z = 7$, deci configurația electronică este $1s^2 2s^2 2p^3$. Electronii fac parte deci din două grupe: $1s$ și $2s2p$. Un electron din cei 5 din grupul nsp este ecranat cu 0,35 de către cei patru electroni din același grup cu el și cu 0,85 de către fiecare electron din nivelul $1s$. Deci

$$Z_{ef} = 7 - (4 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85) = 3,9$$

exemplul 2 pentru atomul de gadoliniu, $Z = 64$, de configurație electronică

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^7\,5s^2\,5p^6\,5d^1\,6s^2$$

considerînd că electronul din nivelul $6s$ este ecranat; aplicînd regulile lui Slater

$$\underbrace{1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^7}_{53 \times 1}\;\underbrace{5s^2 5p^6 5d^1}_{9 \times 0,85}\;\underbrace{6s^2}_{1 \times 0,35}$$

obținem:

$$Z_{ef} = 64 - (1 \cdot 0,35 + 9 \cdot 0,85 + 63 \cdot 1) = 64 - 61 = 3,0$$

exemplul 3, în cazul atomului vanadiu, $Z = 23$, configurația electronică este:

$$1s^2\;2s^2 2p^6\;3s^2 3p^6\;3d^3 4s^2$$

Z_{ef} pentru un electron ecranat din orbitalul $3d$ se calculează astfel:

$$\underbrace{1s^2 2s^2 2p^6\;3s^2 3p^6}_{18 \cdot 1}\;\underbrace{3d^3}_{2 \cdot 0,35}\;4s^2$$

Deci:

$$Z_{ef} = 23 - 18,70 = 4,30$$

Efectul de ecranare impune totodată și utilizarea unui număr cuantic principal efectiv, n_{ef}, în locul numărului cuantic principal, corespondența dintre ele fiind următoarea:

n	1	2	3	4	5	6
n_{ef}	1	2	3	3,7	4	4,2

Aceste reguli empirice au fost concepute în vederea explicării acelor proprietăți ale atomilor care depind de energia

atomului ca de exemplu: energia de ionizare, susceptibilitatea magnetică, polarizabilitatea etc.

Trebuie menționat că aplicarea acestor reguli duce la rezultate bune, concordante cu datele experimentale, pentru primele perioade. Pentru numărul cuantic principal mai mare de patru rezultate sînt mai puțin utile.

Știind să calculăm Z_{ef} și avînd valorile lui n_{ef} putem calcula valorile energiilor de ionizare, conform relațiilor:

$$I_{\mathrm{I}} = E_{E+} - E_{atom} \qquad 7.18$$

$$I_{\mathrm{II}} = E_{E+\mathrm{II}} - E_{E+} \text{ ș.a.m.d.}$$

în care E_{atom}, E_{E+}, $E_{E+\mathrm{II}}$ reprezintă energiile atomului, respectiv ionului monovalent și divalent.

$$I^0 = I_{\mathrm{H}} \frac{\Sigma(Z - S)^2}{n_{ef^2}} n_e$$

în care n_e reprezintă numărul de electroni într-o grupă Slater, iar I_{H} este egal cu 13,55 eV.

Astfel, în calculul energiei de ionizare primară a atomului de carbon ($Z = 6$) de configurație $1s^2 2s^2 2p^2$, știm că

$$Z_{ef_{1s}} = 6 - 1 \times 0{,}30 = 5{,}70$$

$$E_{1s} = -I_{\mathrm{H}} \frac{(6 - 1 \times 0{,}30)^2}{1^2} = -I_E \cdot 5{,}70^2$$

$$Z_{ef_{2s2p}} = 6 - 2 \cdot 0{,}85 - 3 \cdot 0{,}35$$

$$E_{2s2p} = -I_{\mathrm{H}} \frac{(6 - 2 \cdot 0{,}85 - 3 \cdot 0{,}35)^2}{2^2} = -I_{\mathrm{H}} \frac{3{,}25^2}{4}$$

și

$$E_C = -I_{\mathrm{H}} \left(2 \cdot 5{,}70^2 + 4 \frac{3{,}25^2}{4}\right) = -1027{,}37 \text{ eV}$$

pentru ionul C^+, de configurație $1s^2 2s^2 2p^1$,

$$Z_{ef_{C^+ \atop 2sp}} = 6 - 2 \cdot 0{,}85 - 2 \cdot 0{,}35 = 3{,}60$$

$$E_{C+} = -I_{\mathrm{H}} \left[2 \cdot 5{,}70^2 + \frac{3 \cdot 3{,}60^2}{4}\right] = -1015{,}92 \text{ eV}$$

$$I = E_{C+} - E_C = -1015{,}92 - (-1027{,}37) = 11{,}42 \text{ eV}$$

Energia de ionizare secundară se calculează în mod identic și anume pentru ionul C^{+II} de configurație $1s^22s^2$

$$Z_{ef_{2s}} = 6 - 2 \cdot 0,85 - 1 \times 0,35 = 3,95$$

$$E_{C^{+II}} = -I_H\left[2 \cdot 5,70^2 + \frac{2 \cdot 3,95^2}{4}\right] = -989,82$$

$$I_{II} = E_{C^{+II}} - E_{C^+} = 26,10 \text{ eV}$$

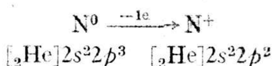
Din rezultatele obținute se remarcă faptul că estimările valorilor energiilor de ionizare, pe baza relațiilor 7.18, dau numai ordinul de mărime al acestora.

Dacă ceilalți factori care influențează valoarea energiei de ionizare sînt aproximativ constanți, o micșorare a efectului de ecranare, adică o mărire a lui Z_{ef}, determină o creștere a energiei de ionizare. Acest fapt reiese clar în evidență din valorile energiilor de ionizare corespunzătoare electronilor din același subnivel. Astfel eliminarea primului electron determină o descreștere în efectul de ecranare al următorului electron și ca urmare potențialul de ionizare secundar este mai mare. Pentru cei trei electroni din nivelul $2p$ ai atomului de azot Z_{ef} este 3, 9; 4,25 și 4,66 iar energiile de ionizare sînt respectiv 14,5 eV. 29,6 eV și 47,4 eV.

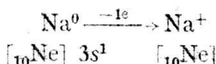
— *gradul în care orbitalii exteriori penetrează norul de sarcină al electronilor din nivelele interioare.* Acest efect a fost prezentat într-un capitol anterior (vezi cap. 6). Din cele prezentate a rezultat că gradul de penetrare al electronilor din același nivel cuantic dat n, variază în ordinea $ns > np > nd > nf$ ceea ce înseamnă că un electron dintr-un orbital ns este mai puternic reținut în atom decît un electron din orbitalul np *s.a.m.d.* Deci, energia necesară smulgerii unui electron din orbitalul ns va fi mai mare decît a unui electron din orbitalul np ș.a.m.d. Drept urmare, în cazul unui atom care are configurația electronică $1s^12s^22p^6$, mai întîi vor fi smulși electronii din orbitalele $2p$ și apoi cei din orbitalele $2s$.

Desigur că energia de ionizare a unui electron depinde de toți acești factori și concluziile obținute din studiul influenței unui singur factor, neglijîndu-i pe ceilalți, nu conduce totdeauna la rezultate concordante cu determinările experimentale. Astfel dacă un electron este puternic ecranat, ar trebui ca energia de ionizare să fie mică, dar dacă gradul de penetrare a orbitalului care conține electronul respectiv este mare, energia de ionizare crește.

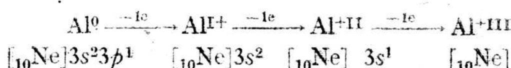
În cazul elementelor reprezentative ionizarea decurge normal (în sensul celor prezentate în capitolele 6.) și drept urmare configurațiile electronice ale ionilor formați sînt ușor de stabilit:



$$N^0 \xrightarrow{-1e} N^+$$
$$[_2He]2s^2 2p^3 \quad [_2He]2s^2 2p^2$$

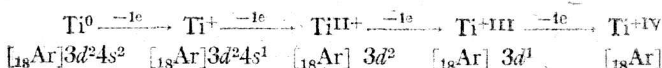


$$Na^0 \xrightarrow{-1e} Na^+$$
$$[_{10}Ne]\ 3s^1 \quad [_{10}Ne]$$



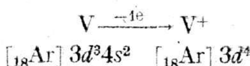
$$Al^0 \xrightarrow{-1e} Al^{I+} \xrightarrow{-1e} Al^{+II} \xrightarrow{-1e} Al^{+III}$$
$$[_{10}Ne]3s^2 3p^1 \quad [_{10}Ne]3s^2 \quad [_{10}Ne]\ 3s^1 \quad [_{10}Ne]$$

Pentru elementele tranziționale de tip *d*, în cele mai multe cazuri, ionizarea decurge tot normal:

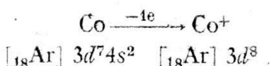


$$Ti^0 \xrightarrow{-1e} Ti^+ \xrightarrow{-1e} Ti^{II+} \xrightarrow{-1e} Ti^{+III} \xrightarrow{-1e} Ti^{+IV}$$
$$[_{18}Ar]3d^2 4s^2 \quad [_{18}Ar]3d^2 4s^1 \quad [_{18}Ar]\ 3d^2 \quad [_{18}Ar]\ 3d^1 \quad [_{18}Ar]$$

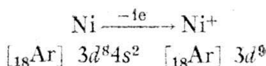
Dat fiind însă faptul că diferența de energie între orbitalii $(n - 1)d$ și ns este mică, pot apărea rearanjări ale electronilor în urma ionizării și în consecință apar unele excepții, de la ionizarea normală. Aceste excepții în număr de patru, sînt următoarele:



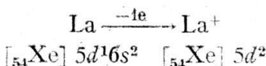
$$V \xrightarrow{-1e} V^+$$
$$[_{18}Ar]\ 3d^3 4s^2 \quad [_{18}Ar]\ 3d^4$$



$$Co \xrightarrow{-1e} Co^+$$
$$[_{18}Ar]\ 3d^7 4s^2 \quad [_{18}Ar]\ 3d^8$$



$$Ni \xrightarrow{-1e} Ni^+$$
$$[_{18}Ar]\ 3d^8 4s^2 \quad [_{18}Ar]\ 3d^9$$

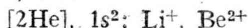


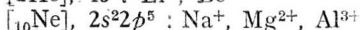
$$La \xrightarrow{-1e} La^+$$
$$[_{54}Xe]\ 5d^1 6s^2 \quad [_{54}Xe]\ 5d^2$$

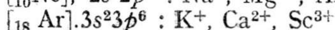
Informații mai puțin precise asupra configurației electronice ale ionilor formați în urma procesului de ionizare apar la ionii metalelor tranziționale de tip *f*. :Pentru toate însă, cu cea mai mare probabilitate primii sînt eliminați electronii din nivelul ns ,apoi cei din nivelul $(n - 1)d$ și la urmă cei din $(n - 2)f$.

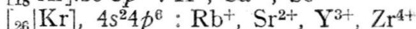
Atomii pot realiza, prin ionizare, în diverși compuși, atît configurații de gaz inert, dar și configurații diferite de acestea după cum se va vedea în continuare:

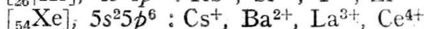
a) cationi cu structură electronică de gaz inert:


$[_2He], 1s^2$: Li^+, Be^{2+}


$[_{10}Ne], 2s^22p^5$: Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}

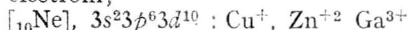

$[_{18}Ar].3s^23p^6$: K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+}

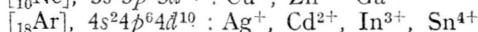

$[_{26}Kr], 4s^24p^6$: Rb^+, Sr^{2+}, Y^{3+}, Zr^{4+}


$[_{54}Xe], 5s^25p^6$: Cs^+, Ba^{2+}, La^{3+}, Ce^{4+}

Deci elementele care formează cationi cu configurația electronică de tip gaz inert sînt plasate în sistemul periodic în grupele: **IA, IIA, IIIA, IVA, IIB, IIIB, IVB.**

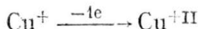
b) Cationi care realizează configurații electronice de 18 electroni;

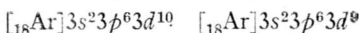

$[_{10}Ne], 3s^23p^63d^{10}$: Cu^+, Zn^{+2} Ga^{3+}

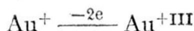

$[_{18}Ar], 4s^24p^64d^{10}$: Ag^+, Cd^{2+}, In^{3+}, Sn^{4+}

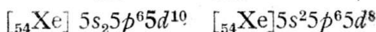

$[_{36}Kr], 5s^25p^65d^{10}$: Au^+, Hg^{2+}, Tl^{3+} Pb^{4+}

Unii ioni, care realizează acest tip de configurație electronică, pot elimina destul de ușor, în continuare, încă unul sau doi electroni, formînd ioni cu sarcină electrică mai mare, mai stabili:

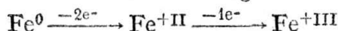

$$Cu^+ \xrightarrow{-1e} Cu^{+II}$$

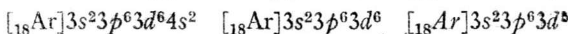

$$[_{18}Ar]3s^23p^63d^{10} \quad [_{18}Ar]3s^23p^63d^9$$

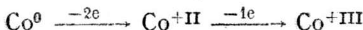

$$Au^+ \xrightarrow{-2e} Au^{+III}$$

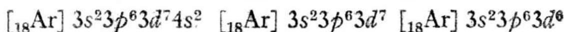

$$[_{54}Xe]\ 5s_25p^65d^{10} \quad [_{54}Xe]5s^25p^65d^8$$

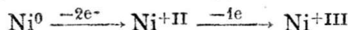
c) cationi ai elementelor tranziționale care pot avea de la 9 la 17 electroni în nivelul energetic exterior.

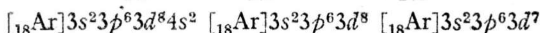

$$Fe^0 \xrightarrow{-2e^-} Fe^{+II} \xrightarrow{-1e^-} Fe^{+III}$$


$$[_{18}Ar]3s^23p^63d^64s^2 \quad [_{18}Ar]3s^23p^63d^6 \quad [_{18}Ar]3s^23p^63d^5$$


$$Co^0 \xrightarrow{-2e} Co^{+II} \xrightarrow{-1e} Co^{+III}$$


$$[_{18}Ar]\ 3s^23p^63d^74s^2 \quad [_{18}Ar]\ 3s^23p^63d^7 \quad [_{18}Ar]\ 3s^23p^63d^6$$


$$Ni^0 \xrightarrow{-2e^-} Ni^{+II} \xrightarrow{-1e} Ni^{+III}$$


$$[_{18}Ar]3s^23p^63d^84s^2 \quad [_{18}Ar]3s^23p^63d^8 \quad [_{18}Ar]3s^23p^63d^7$$

În această triadă de elemente, „triada ferului", ionul divalent devine mai stabil în trecere de la fer la nichel, probabil ca urmare a creșterii sarcinii nucleare ce reține electronii mai puternic.

În tabelul 7.4. sînt prezentate valorile energiilor de ionizare ale atomilor cu Z cuprins între 1 şi 92. Pe baza datelor din tabel, în diagrama din figura 7.15 s-a reprezentat valoarea energiei de ionizare în funcţie de numărul atomic, pentru a putea urmări cu mai multă uşurinţă variaţia acesteia în perioade.

Se observă că *în perioadă* energia de ionizare creşte de la grupa a I-a la grupa a VIII-a.

Creşterea în perioade a energiei de ionizare se datorează pe de o parte scăderii razei atomice, iar pe de altă parte creşterii sarcinii nucleare efective după cum reiese din

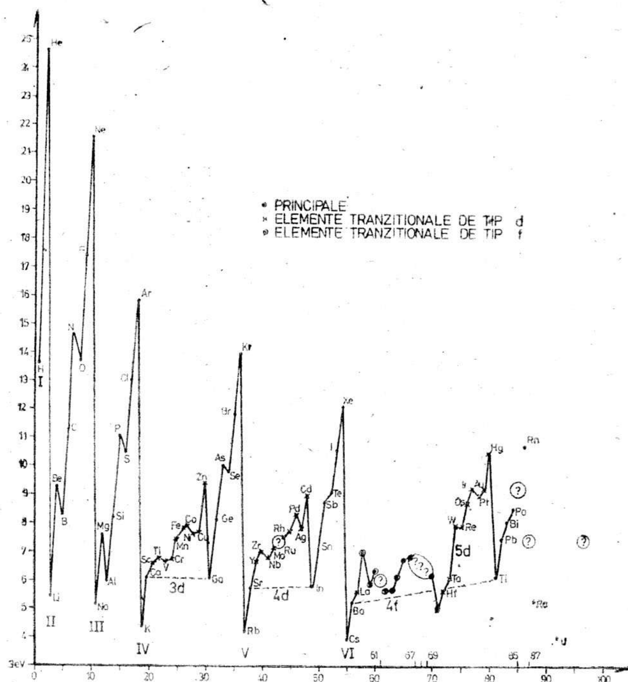


Fig. 7.15. Variaţia energiei de ionizare în funcţie de numărul de ordine Z.

TABEL 7.4.

Energii de ionizare (eV).

Nr. atomic	Simbol	Configurația valenței	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H	$1s^1$	13,595							
2	He	$1s^2$	24,580	54,40						
3	Li	$2s^2$	5,390	75,6193	122,420					
4	Be	$2s^1$	9,320	18,206	153,850	217,657				
5	B	$2s^2\ 2p^1$	8,296	25,149	37,920	259,298	340,127			
6	C	$2s^2\ 2p^2$	11,264	24,376	47,864	64,476	391,986	489,84		
7	N	$2s^2\ 2p^3$	14,54	29,605	47,426	77,450	97,863	551,925	666,83	
8	O	$2s^2\ 2p^4$	13,614	35,146	54,934	77,394	113,873	138,080	739,114	871,12
9	F	$2s^2\ 2p^5$	17,42	34,98	62,646	87,23	114,214	157,117	185,139	953,60
10	Ne	$2s^2\ 2p^6$	21,550	41,07	64	97,16	126,4	157,91		
11	Na	$3s^1$	5,138	47,29	71,65	98,88	138,60	172,36	208,44	264,155
12	Mg	$3s^2$	7,644	15,03	80,12	109,29	141,23	186,86	225,31	265,97
13	Al	$3s^2\ 3p^1$	5,984	18,823	28,44	119,96	153,77	190,42	241,93	285,13
14	Si	$3s^2\ 3p^2$	8,149	16,34	33,46	45,13	166,73	205,11	246,41	303,87
15	P	$3s^2\ 3p^3$	11,0	19,65	30,156	51,354	65,007	220,414	263,31	309,26
16	S	$3s^2\ 3p^4$	10,357	23,4	35,0	47,29	72,5	88,029	280,99	328,80
17	Cl	$3s^2\ 3p^5$	13,01	23,86	39,90	53,5	67,80	96,7	114,27	348,3
18	Ar	$3s^2\ 3p^6$	15,755	27,62	40,90	59,79	75,0	91,3	124,0	143,46
19	K	$4s^1$	4,339	31,81	46	60,90	—	99,7	118	155
20	Ca	$4s^2$	6,111	11,87	51,21	67	84,39	—	128	147

Nr. atomic	Simbol	Configurația valenței	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
21	Sc	$3d^1$ $4d^2$	6,56	12,89	24,75	73,9	92	111,1	—	159
22	Ti	$3d^2$ $4s^2$	6,83	13,63	28,14	43,24	99,8	120	140,8	—
23	V	$3d^3$ $4d^2$	6,74	14,2	29,7	48	65,2	128,9	151	173,7
24	Cr	$3d^5$ $4s^1$	6,76	16,6	(31)*	(50,4)	(72,8)	—	—	—
25	Mn	$3d^5$ $4s^2$	7,432	15,70	32	52	75,7	—	—	—
26	Fe	$3d^6$ $4s^2$	7,896	16,16						
27	Co	$3d^7$ $4s^2$	7,86	17,3						
28	Ni	$3d^8$ $4s^2$	7,633	18,2						
29	Cu	$3d^{10}$ $4s^1$	7,723	20,36	29,5					
30	Zn	$3d^{10}$ $4s^2$	9,391	17,89	40,0					
31	Ga	$4s^2$ $4p^1$	6,00	20,43	30,6	63,8				
32	Ge	$4s^2$ $4p^2$	8,13	15,86	34,07	45,5	93,0			
33	As	$4s^2$ $4p^3$	10	20,1	28,0	49,9	62,5			
34	Se	$4s^2$ $4p^4$	9,750	21,3	33,9	42,72	72,8	81,4		
35	Br	$4s^2$ $4p^5$	11,84	19,1	25,7	(50)				
36	Kr	$4s^2$ $4p^6$	13,996	26,4	36,8	68				
37	Rb	$5s^1$	4,176	(27,36)	47	(80)				
38	Sr	$5s^2$	5,692	10,98						
39	Y	$4d^1$ $5s^2$	6,6	12,3	20,4					
40	Zr	$4d^2$ $5s^2$	6,95	13,97	24,00	33,8				
41	Nb	$4d^4$ $5s^1$	6,77		24,2					
42	Mo	$4d^5$ $5s^1$	7,18							

Nr. atomic	Simbol	Configurația valenței	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
43	Tc	$4d^6\ 5s^1$	—							
44	Ru	$4d^7\ 5s^1$	7,5							
45	Rh	$4d^8\ 5s^1$	7,7							
46	Pd	$4d^{10}$	8,33	19,8						
47	Ag	$4d^{10}\ 5s^1$	7,574	21,4	35,9					
48	Cd	$4d^{10}\ 5s^2$	8,991	16,84	38,0					
49	In	$5s^2\ 5p^1$	5,785	18,79	27,9	57,8				
50	Sn	$5s^2\ 5p^3$	7,332	14,5	30,5	29,4	80,7			
51	Sb	$5s^2\ 5p^3$	8,64	(18)	24,7	44,0	55,5			
52	Tl	$5s^2\ 5p^4$	9,01		30,5	37,7	60	(72)		
53	I	$5s^2\ 5p^5$	10,44	19,4						
54	Xe	$5s^2\ 5p^6$	12,127	(21,1)	32	(60)	(76)			
55	Cs	$6s^1$	3,893	23,4	(35)	(51)	(58)			
56	Ba	$6s^2$	5,210	9,95						
57	La	$5d^1 6s^2$	5,61	11,4	(20,4)					
58	Ce	$4f^2 6s^2$	(6,91)	14,8						
59	Pr	$4f^3 6s^2$	(5,76)							
60	Nd	$4f^4 6s^2$	(6,31)							
61	Pm	$4f^5\ s^2$								
62	Sm	$4f^6\ 6s^2$	5,6	11,4						
63	Eu	$4f^7\ 6s^2$	5,67	11,4						
64	Gd	$4f^7\ 5s^1\ 6s^2$	6,16							

Nr. atomic	Simbol	Configurația valenței	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
65	Tb	$4f^9\ 6s^2$	(6,74)							
66	Dy	$4f^{10}\ 6s^2$	(6,82)							
67	Ho	$4f^{11}\ 6s^2$								
68	Er	$4f^{12}6s^2$								
69	Tm	$4f^{13}\ 6s^2$								
70	Yb	$4f^{14}\ 6s^2$	6,2							
71	Lu	$4f^{14}\ 5d^1\ 6s^2$	5,0							
72	Hf	$5d^2\ 6s^2$	5,5	(14,8)						
73	Ta	$5d^3\ 6s^2$	6							
74	W	$5d^4\ 6s^2$	7,98							
75	Re	$5d^5\ 6s^2$	7,87							
76	Os	$5d^6\ 6s^2$	8,7							
77	Ir	$5d^7\ 6s^2$	9,2							
78	Pt	$5d^9\ 6s^1$	8,96							
79	Au	$5d^{10}\ 6s^1$	9,223	19,95	34,3					
80	Hg	$5d^{10}\ 6s^2$	10,434	18,65	29,7	72	82			
81	Tl	$6s^2\ 6p^1$	6,106	20,32	(31,9)	50,5	—			
82	Pb	$6s^2\ 6p^2$	7,415	14,96	25,42	42,11	69,4			
83	Bi	$6s^2\ 6p^3$	8	16,6		45,1	55,7			
84	Po	$6s^2\ 6p^4$	8,43							
85	At	$6s^2\ 6p^5$								

Nr. atomic	Simbol	Configurația valenței	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
86	Rn	$6s^2\ 6p^6$	10,745							
87	Fr	$7s^1$								
88	Ra	$7s^2$	5,277	10,099						
89	Ac	$6d^1\ 7s^2$								
90	Th	$6d^2\ 7s^2$			29,4					
91	Pd	$5f^2\ 6d^1\ 7s^2$								
92	U	$5f^3\ 6d^1\ 7s^2$	4							
93	Np	$5f^4\ 6d^1\ 7s^2$								
94	Pu	$5f^5\ 6d^1\ 7s^2$								
95	Am									
96	Cm									
97	Bk									
98	Cf									
99										
100										
101										
102										
103										
104										
105										
106										

tabelul 7.5. Minimele aparţin deci elementelor din grupa I-a principală (ns^2), ca urmare a faptului că electronul distinctiv se plasează într-un nivel energetic nou (deci raza atomică creşte faţă de razele atomilor din perioada precedentă) ceea ce determină o ecranare mai puternică a elec-

TABELUL 7.5.

Dependenţa energiei de ionizare de variaţia razei atomice şi a sarcinii nucleare efective.

$n = 2$	$_3Li$	$_4Be$	$_5B$	$_6C$	$_7N$	$_8O$	$_9F$	$_{10}Ne$
Raza atomică Å	1,225	0,889	0,800	0,771	0,740	0,740	0,720	—
Z_{ef}	1,30	1,95	2,60	3,23	3,90	4,55	5,20	5,85
I, eV	5,390	9,320	8,296	11,256	14,53	13,614	17,418	21,559

tronului distinctiv. Maximele sînt ocupate de gazele inerte, care încheie perioada, şi care au configuraţii de tip ns^2np^6, foarte stabile.

La elementele reprezentative din perioadele a II-a, a III-a şi a IV-a creşterea energiei de ionizare nu este uniformă. Valori mai mari decît cele de aşteptat apar la elementele beriliu, magneziu şi calciu (ns^2) şi azot, fosfor, arsen (ns^2np^3), ca urmare a stabilităţii mai mari manifestate de orbitalii total ocupaţi cu electroni (ns^2,↑↓), respectiv semiocupaţi cu electroni (Np^3,↑ ↑ ↑). Minimele care apar la elementele următoare, a căror configuraţie este ns^2np^1, se datorează apariţiei electronului distinctiv într-un nou orbital, mai depărtat de nucleu, mai ecranat de electronii interiori. La elementele cu configuraţie electronică de tip ns^2np^4 minimele se datorează repulsiei mutuale între electronii din orbitalul np^4.

În perioadele a V-a — a VII-a nu se mai observă această neuniformitate; astfel energia de ionizare a atomului de bariu (grupa a II-a A) este egală cu 5,21 eV, iar a atomului de taliu (grupa III-a A) 6,10 eV, fapt datorat intercalării elementelor tranziţionale de tip *f*, care are implicaţii atît asupra sarcinii nucleare cît şi a razei atomice.

În cazul elementelor tranziţionale de tip *d* variaţia energiei de ionizare în perioade este mai puţin regulată ca urmare a diferenţei mici de energie între orbitalii $(n - 1)d$ şi ns.

Astfel, de exemplu, valorile mici ale energiilor de ionizare ale atomilor de vanadiu, cobalt și nichel s-ar putea datora rearanjării configurației electronice în urma procesului de ionizare.

Remarcabile sînt valorile mari ale energiilor de ionizare ale elementelor care încheie perioadele elementelor tranziționale de tip *d* și anume: zincul, cadmiul și mercurul, fapt datorat configurațiilor electronice mai stabile $(n - 1)d^{10}ns^2$.

În grupă energia de ionizare în general scade de la perioada a II-a la perioada VII-a, fapt ce era de așteptat ca urmare a creșterii razei atomice concomitent cu mărirea efectului de ecranare.

În grupele a III-a A și a IV-a A această variație nu este uniformă. Astfel atomii de galiu și taliu din grupa a III-a A și cei de germaniu și plumb din grupa a IV-A au energii de ionizare mult mai mari, decît cele care ar fi fost de așteptat. Explicația constă în aceea că între atomii de aluminiu și galiu și cei de siliciu și germaniu se intercalează prima serie de elemente tranziționale de tip *d*, iar între atomii de indiu și taliu și cei de staniu și plumb se interpun elementele tranziționale de tip *4f*. Acest fapt determină o creștere mai mare a sarcinii nucleare și o variație mai mică a razelor atomice.

La elementele tranziționale de tip *d* și *f* se remarcă o variație destul de neregulată în grupă a energiei de ionizare.

Din examinarea datelor din tabelul 7.4. sau a diagramei din figura 7.15 se observă că energia de ionizare a elementelor reprezentative (elementele din grupele principale) variază în limite foarte mari de la 3,89 eV (cesiu) la 17,42 eV (fluor) (fără a considera gazele inerte) în acord cu diferența mare între razele atomice de 0,163 nm. În cazul elementelor tranziționale de tip *d* energiile de ionizare variază în limite mai mici, de la 5,50 eV la 10,43 eV, iar la lantanoide de la 5,00 eV la 6,91 eV, în acord cu variația razelor atomice de 0,054 nm, respectiv 0,009 nm.

Variația energiei de ionizare în limite mai mici la elementele tranziționale de tip *d* și *f* poate fi corelată, în afară de valorile razelor atomice, și cu faptul că adiția electronului distinctiv în nivelele interioare $(n - 1)d$, $(n - 2)f$, determină un efect de ecranare puternic, fapt ce compensează parțial efectul creșterii sarcinii nucleare efective.

Variația energiilor de ionizare primară, secundară și terțiară pentru elementele de la $Z = 2$ la $Z = 45$ este prezentată în diagrama din figura 7.16. Din examinarea diagramei se observă că valori minime ale energiilor de ionizare primare apar la metalele alcaline (grupa a I-a A), cele secundare la metalele alcalino-pămîntoase (grupa a II-a A) iar cele terțiare la metalele pămîntoase (grupa a III-a A). Acest fapt susține ideea structurii stratificate a învelișului electronic. Înlăturarea unui electron la metalele alcaline, a doi electroni la metalele alcalino-pămîntoase și a trei electroni la metalele pămîntoase se face mai ușor decît a electronului următor și aceasta permite să se presupună că acești electroni se găsesc într-un înveliș electronic exterior. Astfel îndepărtarea unui electron din nivelul exterior al unui metal alcalin necesită energii cuprinse între 3,87 — 5,36 eV în timp ce ionizarea celui de al doilea electron cere energii cu mult mai mari, cuprinse între 23,4 — 72,25 eV. Aceste date explică ușurința cu care metalele alcaline formează cationi monovalenți dar nu pot forma ioni stabili în condițiile reacțiilor chimice obișnuite în stări de oxidare superioare.

Din examinarea datelor cuprinse în tabelul 7.4. rezultă că formarea cationilor cu stări de oxidare superioare necesită energii de ionizare de peste 15 eV. În reacțiile chimice obiș-

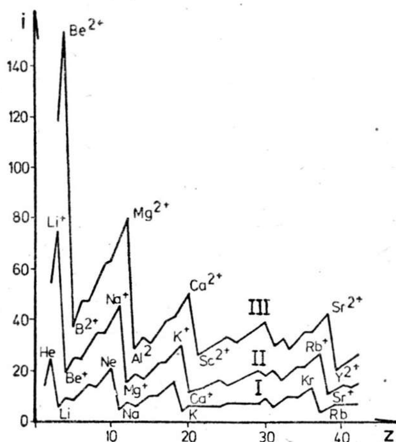


Fig. 7. 16. Energiile de ionizare primare, secundare și terțiare ($Z = 1 - 42$).

nuite, energii de peste 15 eV sînt dificil de realizat. Drept urmare cel mai ușor de obținut sînt cationii monovalenți (Na^+, K^+) sau divalenți (Ba^{+II}, Sr^{+II}) ioni cu sarcini 3^+, 4^+ fiind mai puțin obișnuiți.

Este de menționat totodată faptul că energiile de ionizare se referă la atomi izolați, ori, reacțiile chimice nu se desfășoară între atomii izolați. De aceea în aprecierea modului de comportare ale unui atom într-o reacție chimică trebuie să se țină seama și de alți factori care afectează comportarea atomului. Astfel, din valorile energiilor de ionizare primare și secundare ale cuprului și anume $I_{Cu^0 \to Cu^+} = 7{,}723$ e V și $I_{Cu^+ \to Cu^{2+}} = 20{,}34$ eV ar trebui ca ionul Cu^+ să fie mai stabil decît ionul Cu^{2+}. În realitate, în soluție apoasă, majoritatea combinațiilor cuprului divalent sînt mai stabile. Explicația constă în aceea că energiile de hidratare (mărimi exoenergetice) ale celor doi ioni sînt de — 5,0 eV pentru ionul Cu^+ și de —23,3 eV la ionul Cu^{2+}; drept urmare ionul Cu^{2+} devine mai stabil ca cel de Cu^+.

În aprecierea modului de comportare a unui element este necesar de luat în considerare și energia de promovare a unui electron. Astfel, atomul de beriliu, a cărui configurație electronică este $1s^22s^2$, are energia de promovarea electronului în starea excitată $1s^22s^12p^1$ mult mai mică decît cea a atomului de heliu de la starea fundamentală $1s^2$ la cea excitată $1s^12s^1$ și de aceea atomul de beriliu este reactiv, în timp ce, cel de heliu nu.

Elementele ai căror atomi prezintă valori mici ale energiilor de ionizare și anume cele plasate în colțul din stînga jos al sistemului periodic au caracter metalic. Din 106 elemente, cunoscute pînă la ora actuală, 81 au caracter metalic.

7.3. **Afinitatea pentru electron**

Afinitatea pentru electron, E, este definită ca energia eliberată sau absorbită de un atom sau ion, în stare gazoasă, la captarea unui electron de energie cinetică zero.

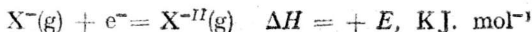
Afinitatea pentru electron se exprimă în aceleași unități ca și energia de ionizare și anume în J sau eV.

Atomii pentru care valoarea afinității pentru electron este negativă și mare în valoare absolută (de exemplu valoarea afinității pentru electron a atomului de fluor este egală cu — 4,03 eV) sînt considerați atomi puternic electronegativi. În cazul acestor atomi captarea unui electron, cu formarea ionului negativ, X^- este un *proces exoenergetic*, adică cu eliberare de energie:



$$X^\circ(g) + 1e^- = X^-(g) \quad \Delta H = -E,\ KJ.mol^{-1}$$

Captarea celui de al doilea electron întîmpină repulsia electrostatică a primului electron acceptat și de aceea procesul devine *endoenergetic:*



$$X^-(g) + e^- = X^{-II}(g) \quad \Delta H = +E,\ KJ.\ mol^{-1}$$

Din acest motiv anioni divalenți monoatomici ca O^{-II}, S^{-II} nu sînt stabili decît în rețele cristaline ca de exemplu în CaO, Mg S. În aceste cazuri energia de rețea eliberată la formarea rețelei cristaline acoperă energia necesară formării ionilor divalenți, bilanțul energetic explicînd stabilitatea combinațiilor în stare solidă. Ioni monoatomici trivalenți nici nu se cunosc.

Adiția unui electron de către un atom slab electronegativ este tot un proces endoenergetic.

În timp ce energia de ionizare poate fi măsurată prin metode directe, cu mare precizie, valoarea afinității pentru electron se evaluează, de obicei, pe cale indirectă. Se cunosc și metode directe de determinare a afinității pentru electron, metode care au dus însă la rezultate bune numai pentru cîțiva atomi.

Metodele directe se bazează pe ionizarea superficială a atomilor pe filamente incandescente de wolfram. Această metodă duce la rezultate bune cînd ionii formați se studiază cu ajutorul spectrometrelor de masă.

S-a stabilit că raportul între numărul electronilor emiși, n_e, și numărul ionilor negativi, n_-, formați pe filamentul incandescent de wolfram se supune legii:

$$\frac{n_e}{n_-} = \frac{4A}{n} T^2 \cdot e^{-E/kT} \qquad (7.19)$$

în care: n — numărul atomilor neutri care cad pe suprafaţa incandescentă într-o secundă
e — sarcina electronului
E — afinitatea pentru electron
T — temperatura absolută.
k — constantă lui Boltzmann
A — o mărime constantă

Măsurînd raportul n/n_- la diverse temperaturi se poate obţine valoarea afinităţii pentru electron, E.

În acest mod s-a putut determina valoarea afinităţii pentru electron a atomilor de halogeni şi a oxigenului.

O altă metodă directă de determinare a afinităţii pentru electron constă în măsurarea concentraţiei de echilbru a electronilor, la diverse temperaturi, bazată pe studiul reacţiei de echilibru $X + e^- \rightleftharpoons X^-$, din jurul filamentului de wolfram incandescent.

Constanta de echilibru, K, a acestei reacţii este corelată cu afinitatea pentru electron şi dependentă de temperatură conform relaţiei:

$$K = \frac{[e^-][X]}{[X^-]} = k_0 e^{-E/KT} \qquad (7.20)$$

Determinarea concentraţiei electronilor la diverse temperaturi se poate face prin măsurarea variaţiei corespunzătoare a conductibilităţii electrice.

O metodă directă foarte precisă de determinarea afinităţii pentru electron constă în determinarea energiei minime de fotoemisie a electronului din ionii negativi. Această energie minimă reprezintă tocmai afinitatea pentru electron. Experimental se măsoară curentul de ioni formaţi prin iluminarea ionilor negativi.

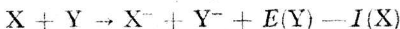
Metoda fotoemisiei a dus la obţinerea valorii celei mai precise a afinităţii pentru electron a unui element şi anume a atomului de oxigen egală cu 1,465 ± 0,005 eV.

Metodele indirecte de determinare a afinităţii pentru electron se bazează pe măsurători termochimice.

În vederea calculului afinităţii pentru electron a atomului Y, E_Y, se consideră următorul proces:



$$X + Y \rightarrow XY + D(X - Y) \qquad (7.21)$$



$$X + Y \rightarrow X^- + Y^- + E(Y) - I(X)$$



$$X^+ + Y^- \rightarrow XY + D(X^+ - Y^-)$$

în care: $I(\mathrm{X})$ — energia de ionizare a atomului X

$D(\mathrm{X} - \mathrm{Y})$ — energia de disociere a moleculei XY în atomii X și Y

$D(\mathrm{X}^+ - \mathrm{Y}^-)$ — energia de disociere a moleculei $\mathrm{X}^+\mathrm{Y}^-$ în ionii X^+ și Y^-

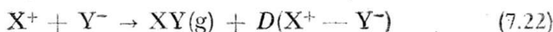
Corelînd cele trei ecuații obținem valoarea afinității pentru electron pentru atomul Y:

$$E(Y) = D(X - Y) - D(\mathrm{X}^+ - \mathrm{Y}^-) + I(\mathrm{X})$$

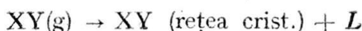
$D(X - Y)$ și $I(X)$ se cunosc fiind în majoritatea cazurilor tabelate. $D(X^+ - Y^-)$ se poate evalua din energia de sublimare, L, a moleculei XY și energia de rețea, U, eliberată la formarea rețelei cristaline $\mathrm{X}^+\mathrm{Y}^-$ din ioni X^+ și Y^-, pe baza ecuațiilor:



$$\mathrm{X}^+ + \mathrm{Y}^- \rightarrow \mathrm{X}^+\mathrm{Y}^- \text{ (rețea crist.)} + U$$



$$\mathrm{X}^+ + \mathrm{Y}^- \rightarrow \mathrm{XY(g)} + D(\mathrm{X}^+ - \mathrm{Y}^-) \qquad (7.22)$$



$$\mathrm{XY(g)} \rightarrow \mathrm{XY} \text{ (rețea crist.)} + L$$

din care:

$$D(\mathrm{X}^+ - \mathrm{Y}^-) = U - L$$

Energia de rețea, U, se obține din calcul, iar L se determină experimental.

Valoarea afinității pentru electron depinde de numeroși factori dintre care în mod special pot fi menționați raza atomică și sarcina nucleară efectivă. În general valoarea afinității pentru electron descrește cu creșterea razei atomice și crește cu micșorarea efectului de ecranare. Drept urmare valoarea afinității pentru electron depinde în mare măsură de tipul orbitalului în care este acceptat electronul. Astfel energia eliberată la captarea primului electron este mai mare în cazul acceptării electronului în orbitalul *ns* și scade în ordine pentru orbitalii *np*, *nd*, *nf*.

În tabelul 7.6. sînt prezentate valorile afinității pentru electron la captarea unuia sau a doi electroni pentru cîteva elemente. Din examinarea puținelor date existente se remarcă totuși o variație monotonă a afinității pentru electron în perioadă și grupă, în acord cu modificările survenite în

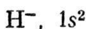
Afinități pentru electron (eV).

$E/1e^-$		$E/1e^-$		$E/2e^-$	
F	—4,03	Li	0	O	+7,28
O	—3,80	Na	0	S	+3,44
Cl	—3,74	K	0	Se	+4,41
Br	—3,65	Rb	0		
I	—3,30	Cs	0		
S	—2,06				
H	—0,71				

configurația electronică a atomilor. Cu cît valoarea afinității pentru electron este mai mare în valoare absolută cu atît tendința acestora de a forma ioni negativi este mai pronunțată.

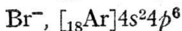
Afinități pentru electron negative, mari în valoare absolută, prezintă elementele din grupa a VII-a și a VI-a principală. Aceste elemente au caracter electronegativ pronunțat și se cunosc și sub denumirea de nemetale. Nemetalele, în număr de 19, sînt plasate în colțul din dreapta sus al sistemului periodic, deasupra diagonalei care trece peste elementele bor, siliciu, arsen, telur și astatin (arsenul, stibiul, telurul, poloniul și astatiniul sînt semimetale).

Toți ionii negativi (anionii) realizează configurații de gaz inert, ca de exemplu:


H^-, $1s^2$


S^{2-}, $[_{10}Ne]3s^23p^6$


N^{3-}, $[_2He]2s^22p^6$


Br^-, $[_{18}Ar]4s^24p^6$

Din considerațiile generale referitoare la energiile de ionizare și afinitățile pentru electron rezultă că un atom formează cu atît mai ușor ioni cu cît:

— structura electronică a ionului format este mai stabilă.

— sarcina electrică a ionului este mai mică,

— atomul, din care se formează ionul, are volum mic — pentru anion, sau mare pentru cation.

Aceste reguli, observate de K. Fajans în 1924, sînt cunoscute ca „regulile lui Fajans".

Efectul acestor factori în formarea cationilor sau anionilor poate fi reprezentat conform diagramei din figura 7.17.

SCADE SARCINA IONULUI — CREŞTE TENDINŢA DE A FORMA IONI (←) | SCADE SARCINA IONULUI — CREŞTE TENDINŢA DE A FORMA IONI (→)

CREŞTE DIMENSIUNEA IONULUI — CREŞTE TENDINŢA DE A FORMA IONI (↓) | SCADE DIMENSIUNEA IONULUI — CREŞTE TENDINŢA DE A FORMA IONI (↑)

Li^{+}	Be^{2+}			N^{3-}	O^{2-}	F^{-}
Na^{+}	Mg^{2+}	Al^{3+}		P^{3-}	S^{2-}	Cl^{-}
K^{+}	Ca^{2+}	Sc^{3+}				Br^{-}
Rb^{+}	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}			I^{-}
Cs^{+}	Ba^{2+}	La^{3+}	Ce^{4+}			

Fig. 7.17. Variaţia tendinţei atomilor de a forma ioni.

Modul de variaţie a razei atomice şi ionice, a energiei de ionizare şi a afinităţii pentru electron explică similaritatea pe diagonală a unor elemente, din care cele mai evidente cazuri sînt: Li-Mg, Be-Al, B-Si. Unele asemănări în proprietăţile fizice şi chimice apar şi la alte perechi de elemente, dar asemănarea este mai puţin evidentă:

Grupă / perioadă	I	II	III	IV
2	Li ↘	Be ↘	B ↘	C
3	Na	Mg	Al	Si

Astfel, atomul de litiu este asemănător atomului de magneziu dar deosebit de celelalte elemente din grupa I-a A, pentru că, de exemplu:

— reacţionează direct cu azotul,

— reacţionează lent cu apa (sodiul reacţionează violent cu apa iar potasiul, rubidiul şi cesiul cu explozie).

Fluorura, hidroxidul şi carbonatul de litiu prin solubilitatea scăzută care o manifestă în soluţie apoasă se aseamănă cu compuşii similari ai magneziului.

Această asemănare remarcabilă, manifestată în proprietăți între perechi de elemente plasate pe diagonală în sistemul periodic, se cunoaște sub denumirea de *„regula diagonalei"*.

7.4. Potențiale standard de oxido-reducere

Atît energia de ionizare cît și afinitatea pentru electron indică ușurința cu care atomii pot forma ioni, dar informațiile pe care le pot furniza aceste mărimi sînt uneori numai de interes pur teoretic deoarece ambele mărimi se referă la cedarea sau captarea unuia sau mai multor electroni de către atomul izolat, în stare gazoasă.

Deoarece multe procese de oxido-reducere au loc în soluție, (de cele mai multe ori în soluție apoasă), o altă mărime este necesară în a exprima ușurința atomilor de a forma ioni și anume *potențialul standard de electrod.*

Valorile absolute ale potențialelor de electrod nu pot fi determinate experimental. Pentru a fi posibilă atribuirea unor valori numerice potențialelor diverșilor electrozi s-a adoptat scala de hidrogen. În această scală adoptată la propunerea lui W. Nernst, valorile potențialelor de electrod sînt exprimate în raport cu potențialul electrodului standard de hidrogen (un electrod de platină platinată introdus ntr-o soluție de acid clorhidric de concentrație 1 M în care se barbotează hidrogen la presiunea de o atmosferă) considerat egal cu zero.

Diferența de potențial între electrodul metalic (a cărui soluție conține un ion-gram de metal la litru) și electrodul standard de hidrogen reprezintă *potențialul standard de electrod al metalului respectiv.*

În sistemul american de notare s-a convenit inițial ca reacția de electrod să se scrie ca o reacție de oxidare și în acest caz să se noteze cu semnul plus potențialul unui electrod al cărui metal se oxidează cînd electrodul este cuplat cu un

electrod standard de hidrogen. Acest potențial se numește *potențial standard de oxidare.*

În sistemul european, reacția de la electrod se scrie ca o reacție de reducere și convențional se notează cu semnul minus potențialul electrodului al cărui metal se reduce cînd electrodul este cuplat cu un electrod standard de hidrogen. În acest caz potențialul standard se numește *potențial standard de reducere.*

Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC), a recomandat, la Stockholm, în 1964, utilizarea convenției europene, de aceea în tabelul 7.7 sînt prezentate valorile unor potențiale standard de reducere.

TABELUL 7.7

Potențiale standard de reducere (V).

Electrod	Reacția la electrod	E°V
Li^+/Li	$Li^+ + e^- = Li$	—3,045
Rb^+/Rb	$Rb^+ + e^- = Rb$	—2,925
Cs^+/Cs	$Cs^+ + e^- = Cs$	—2,923
K^+/K	$K^+ + e^- = K$	—2,925
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	—2,906
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	—2,866
Na^+/Na	$Na^+ + e^- = Na$	—2,714
La^{3+}/La	$La^{3+} + 3e^- = La$	—2,522
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	—2,363
Be^{2+}/Be	$Be^{2+} + 2e^- = Be$	—1,847
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	—1,662
Ti^{2+}/Ti	$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	—1,628
Zr^{4+}/Zr	$Zr^{4+} + 4e^- = Zr$	—1,529
V^{2+}/V	$V^{2+} + 2e^- = V$	—1,186
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2} + 2e^- = Mn$	—1,180
Se^{2-}/Se	$Se + 2e^- = Se^{2-}$	—0,77
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	—0,7628
Cr^{2+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	—0,744
Ga^{3+}/Ga	$Ga^{3+} + 3e^- = Ga$	—0,529
S^{2-}/S	$S + 2e^- = S^{2-}$	—0,51

Electrod	Reacția la electrod	E°V
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	−0,4402
Cr^{3+}, Cr^{2+} /Pt	$Cr^{3+} + e^- = Cr^+$	−0,408
Cd^+/Cd	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	−0,4029
Ti^{3+}, Ti^{2+}/Pt	$Ti^{3+} + e^- = Ti^{2+}$	−0,369
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	−0,277
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	−0,250
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	−0,136
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	−0,126
Ti^{4+}, Ti^{3+}/Pt	$Ti^{4+} + e^- = Ti^{3+}$	−0,04
H^+/H_2, Pt	$H^+ + e^- = 1/2\ H_2$	±0,000
Cu^{2+}, Cu^+ /Pt	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	+0,153
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,337
OH^-/O_2, Pt	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$	+0,401
Cu^+/Cu	$Cu^+ + e^- = Cu$	+0,521
$2I^-/I_2$, Pt	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0,5355
Te^{4+}/Te	$Te^{4+} + 4e^- = Te$	+0,56
MnO_4^-, MnO_4^{2-}/Pt	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	+0,564
Fe^{3+}, Fe^{2+}/Pt	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,771
Hg_2^{2+}/Hg	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0,788
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,7991
Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	+0,854
Hg^{2+}, Hg^+/Pt	$Hg^{2+} + e^- = Hg^+$	+0,91
Pd^{2+}/Pd	$Pd^{2+} + 2e^- = Pd$	+0,987
$2Br^-/Br_2$, Pt	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+1,0652
Mn^{2+}, H^+/MnO_2, Pt	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
Cr^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$, H^+/Pt	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$2Cl^-/Cl_2$, Pt	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1,3595
Pb^{2+}, H^+/PbO_2, Pt	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1,498
MnO_4^-, H^+/MnO_2, Pt	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	+1,695
Ce^{4+}, Ce^{3+}/Pt	$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	+1,61
$2F^-/F_2$, Pt	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	+2,87

Cunoașterea potențialelor standard de electrod este necesară în rezolvarea multor probleme legate de procesele chimice care au loc în soluție.
Potențialul unui electrod este corelat de potențialul standard de reducere prin *relația* dată de *W. Nernst*:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{[\text{oxidat}]}{[\text{redus}]} \tag{6.23}$$

în care E — potențialul de electrod, E_0 — potențialul standard de reducere, z — numărul electronilor care participă la procesul de oxido-reducere, [oxidat], [redus] — concentrațiile formei oxidate și a celei reduse.
Utilizînd relația lui W. Nernst și cunoscînd valorile potențialelor standard de reducere se poate aprecia sensul de desfășurare al unei reacții chimice.

Astfel, dacă considerăm sistemul redox Ce^{+IV}/Ce^{+III} și Fe^{+III}/Fe^{+II}, potențialele de electrod ale celor două sisteme, la 25°C, sînt date de relațiile:

$$E_{Ce^{+IV}/Ce^{+III}} = E_{0_{Ce^{+IV}/Ce^{+III}}} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Ce^{+IV}]}{[Ce^{+III}]} \tag{7.23}$$

$$E_{Fe^{+III}/Fe^{+II}} = E_{0_{Fe^{+III}/Fe^{+II}}} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{+III}]}{[Fe^{+II}]}.$$

La echilibru: $E_{Ce^{+IV}/Ce^{+III}} = E_{Fe^{+III}/Fe^{+II}}$, deci:

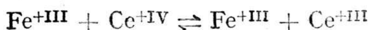
$$1,61 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Ce^{+IV}]}{[Ce^{+III}]} = 0,771 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{+III}]}{[Fe^{+II}]}$$

$$\frac{1,61 - 0,771}{0,059} = \log \frac{[Fe^{+III}]}{[Fe^{+II}]} - \log \frac{[Ce^{+IV}]}{[Ce^{+III}]}$$

$$\frac{[Fe^{+III}] \cdot [Ce^{+III}]}{[Fe^{+II}] \cdot [Ce^{+IV}]} = 10^{\frac{0,839}{0,059}}$$

$$\frac{[Fe^{+III}] \cdot [Ce^{+III}]}{[Fe^{+II}] \cdot [Ce^{+IV}]} = 10^{14}.$$

Deci la echilibru concentrația de ioni de Fe^{+III} și Ce^{+III} va fi mare deci reacția va decurge în sensul:



$$Fe^{+III} + Ce^{+IV} \rightleftharpoons Fe^{+III} + Ce^{+III}$$

In general un element care are potențialul standard de reducere negativ, mare în valoare absolută, are tendința mare de a ceda electroni în timp ce un potențial standard de reducere pozitiv mare indică o tendință mare de a forma ioni prin acceptare de electroni.

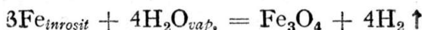
Deci, din cele prezentate, reiese că un element plasat în scala potențialelor standard de reducere înaintea unui alt element poate să-l scoată din compuși pe acesta. Cu cît potențialele standard de reducere a două metale sînt mai depărtate în scală cu atît ușurința celui de la începutul scalei de a-l scoate din compuși pe cel situat după el este mai mare.

Deci, sistemele plasate la începutul scalei au putere mai mare de reducere, iar cele de la sfîrșitul scalei putere mare de oxidare.

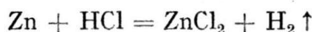
De reținut, totodată, că metalele situate în scală înaintea hidrogenului reacționează și cu apa și cu acizii cu deplasarea hidrogenului ca de exemplu:



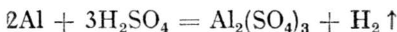
$$Na + H_2O = NaOH + 1/2\ H_2 \uparrow$$



$$3Fe_{înroșit} + 4H_2O_{vap.} = Fe_3O_4 + 4H_2 \uparrow$$



$$Zn + HCl = ZnCl_2 + H_2 \uparrow$$



$$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + H_2 \uparrow$$

iar cele plasate după hidrogen nu reacționează cu apa nici chiar la temperaturi ridicate, nu se dizolvă în hidroxizi, nu reacționează cu hidracizii, iar în reacția cu oxiacizii nu degajă hidrogen.

În acest ultim caz se formează oxizi acizi (NO, NO_2, SO_2) ca de exemplu în următoarea reacție:



$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

În general, se observă un paralelism între valorile potențialelor standard de reducere și valorile energiilor de ionizare și a afinității pentru electron. Astfel elementele cu caracter metalic pronunțat apar la începutul scalei de potențiale, iar elementele cu caracter nemetalic pronunțat apar la sfîrșitul scalei. Deci, aprecierile referitoare la modul de variație a energiei de ionizare și a afinității pentru electron rămîn valabile și pentru potențialele standard de reducere. În cazul în care concluziile obținute din examinarea celor trei mărimi

utilizate în studiul proceselor care decurg în soluție diferă între ele, demne de luat în considerare sînt valorile potențialelor standard de reducere.

7.5. Densitatea electronică medie.

Densitatea electronică medie, ρ_e, necesară după R.T. Sanderson în înțelegerea mai corectă a proprietăților atomilor se definește drept numărul de electroni în unitatea de volum și se calculează conform ecuației:

$$\rho_e = \frac{Z}{V} = \frac{Z}{\frac{4\pi r^3}{3}} = \frac{Z}{4,19 r^3} \qquad (7.24)$$

unde: V — volumul atomic, r — raza atomică, Z — numărul atomic.

Valorile densității electronice medii, calculate în baza relației (7.24) sînt prezentate în tabelul 7.8. Aceste valori pot fi privite ca indicînd *compactitatea aproximativă* a atomi-

TABEL 7.8

DENSITATI ELECTRONICE MEDII

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	O
1	H																H	He 0.59
2	Li 0.30	Be 1.31											B 2.16	C 3.11	N 3.95	O 4.90	F 5.75	Ne 1.06
3	Na 0.72	Mg 1.30											Al 1.88	Si 2.46	P 3.04	S 3.62	Cl 4.19	Ar 0.82
4	K 0.60	Ca 0.91	Sc 1.68	Ti 2.09	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu 2.86	Zn 3.18	Ga 3.70	Ge 4.20	As 4.67	Se 5.19	Br 5.65	Kr 1.27
5	Rb 0.94	Sr 1.28	Y 2.26	Zr 2.94	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag 3.13	Cd 3.54	In 3.92	Sn 4.28	Sb 4.68	Te 5.05	I 5.38	Xe 1.41
6	Cs 1.15	Ba 1.72	La 2.82	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au 5.59	Hg 5.75	Tl 5.97	Pb 6.16	Bi 5.38	Po	At	Rn 2.09

lor. Astfel dacă $\rho_{e_F} = 5,75$ iar $\rho_{e_{Na}} = 0,72$ înseamnă că electronii în atomul de fluor sînt de 8 ori mai aglomerați decît în cel de sodiu.

În diagrama din figura 7.18. este prezentată variația densității electronice medie cu numărul atomic.

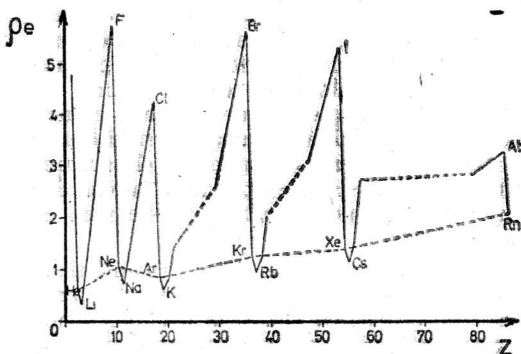


Fig. 7.18. Variația densității electronice cu numărul de ordine.

Din examinarea datelor prezentate în tabelul 7.8 și din diagrama 7.18 se pot face cîteva observații:

— în perioadă, de la grupa a I-a la grupa a VIII-a scăderea razei atomice determină creșterea compactității atomilor;

— în trecerea de la grupa a II-a principală la grupa a III-a secundară, deci de la completarea unui nivel energetic *ns* la un nivel (*n* — 1)*d* are loc o creștere mare a compactității atomilor. Același efect se observă și în trecerea de la completarea nivelului (*n* — 1)*d* la nivelul (*n* — 2)*f*.

— atomul de argon, al cărui nivel exterior conține opt electroni, dar are nivelul 3*d* liber, este mai puțin compact decît atomii de neon și kripton. Modificări similare apar și în triadele sodiu, potasiu, rubidiu și magneziu, calciu, stronțiu.

Elementele a căror atomi sînt mai compacți au tendință mai mare de a atrage alți electroni iar electronii lor de valență sînt puternic reținuți în atom. Din această grupă fac parte halogenii, oxigenul etc.

Elementele a căror atomi sînt mai puțin compacți, ca de exemplu metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, au tendință mică de a atrage electroni, electronii de valență fiind mai slab reținuți în atom.

Drept urmare gradul de compactitate al unui atom poate fi un criteriu în aprecierea reactivității lor chimice.

Trebuie menționat însă că deși cunoașterea valorilor densității electronice medii este necesară în aprecierea unor proprietăți ale atomilor, în unele metode de calcul ale valorilor electronegativităților atomilor, datele trebuie privite cu precauție deoarece se pot obține concluzii eronate. Astfel utilizînd drept unic criteriu valoarea densității electronice medii ar trebui ca atomii de brom și iod care au densități electronice mari să fie mai reactivi decît atomii de oxigen și clor a căror densitate medie electronică este mică, fapt neconfirmat de realitate.

Utilizarea acestei mărimi, puțin modificate, de către R.T. Sanderson în calculul valorilor electronegativității elementelor duce în unele cazuri la rezultate mai apropiate de realitate decît de cele obținute prin alte metode.

7.6. **Electronegativitatea**

Atît energia de ionizare cît și afinitatea pentru electron sînt mărimi care se referă la proprietăți ale atomilor, ori în molecule atomii se găsesc în stări mult diferite de ale atomilor liberi. Deci, care este criteriul care poate fi utilizat în aprecierea capacității de a atrage electroni a unui atom dintr-o moleculă?

Pentru a putea răspunde la această întrebare L. Pauling introduce conceptul de electronegativitate (1931), χ, pe care îl definește ca *„puterea unui atom dintr-o moleculă de a atrage către sine norul electronic"*.

Valorile acestei mărimi nu sînt accesibile măsurătorilor directe, dar se pot evalua prin diverse metode bazate pe date termochimice, energii de ionizare și afinități pentru electron, caracteristicile geometrice ale moleculei, date spectrale, calcule de chimie cuantică etc.

Din noianul de metode propuse în evaluarea valorilor electronegativității vom menționa pe cele mai simple.

Deşi fiecare metodă diferă prin mărimea fizică ce se măsoară ele ajung totuşi la valori apropiate ale electronegativităţii.

Metoda lui Pauling permite construirea unei scale a electronegativităţii elementelor pe baza datelor termochimice.

În metoda sa, L. Pauling pleacă de la considerentul că energia reală a unei molecule de tip AB, în reacţia $2AB \rightarrow A_2 + B_2$, poate fi caracterizată cu ajutorul energiei de disociere, care poate fi determinată experimental, $D_{A-B(exp)}$.

Calculul teoretic al energiei de disociere al aceleiaşi molecule, $D_{A-B(calc)}$, necesară în evaluarea electronegativităţii elementelor întîmpină însă dificultăţi foarte mari, evaluarea făcîndu-se pe baza unor metode aproximative, semiempirice, bazate pe postulate care din punct de vedere teoretic nu pot fi justificate. Un astfel de postulat presupune că toate legăturile A — A, B — B şi A — B sînt legături covalente nepolare, în care caz $D_{A-B(calc)}$ este dat fie de media aritmetică, fie de media geometrică a energiilor de legătură D_{A-A} şi D_{B-B}, conform relaţiilor:

$$D_{A-B(calc)} = \frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B})$$

sau

$$D_{A-B(calc)} = \sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}}.$$

S-a constatat că utilizarea mediei geometrice este mult mai convenabilă în calculul electronegativităţii şi scala lui Pauling utilizează ultima relaţie.

Acceptînd postulatul de mai sus ar trebui ca disocierea moleculei AB să nu fie însoţită de nici o variaţie de energie ori realitatea arată că reacţia de disociere are loc fie cu absorbţie fie cu degajare de energie. Aceasta se datorează caracterului parţial ionic al legăturii AB, determinat tocmai de diferenţa de electronegativitate între atomii A şi B.

Drept urmare diferenţa între energia de disociere experimentală şi cea calculată

$$\Delta_{AB} = D_{A-B(exp)} - D_{A-B(calc)}$$

sau

$$\Delta_{AB} = D_{A-B(exp)} - \sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}}$$

poate fi considerată ca o măsură a diferenţei de electronegativitate între cei doi atomi.

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\Delta_{A-B}/96{,}5} \qquad (7.25)$$

în care 96,5 KJ · mol^{-1} reprezintă echivalentul unui eV · mol^{-1}.

Din examinarea relației (7.25) se observă că aceasta permite calculul diferenței de electronegativitate dintre doi atomi. Pentru a putea evalua electronegativitatea unui atom, L. Pauling atribuie o valoare arbitrară pentru atomul de hidrogen, egală cu 2,1 și pornind de la această valoare calculează electronegativitățile diferiților atomi.

Vom exemplifica, prin această metodă, modul de calcul al electronegativității atomului de clor în molecula de acid clorhidric.

Din determinări experimentale, valorile energiilor de disociere ale moleculelor H_2, Cl_2 și HCl sînt $D_{H-H} = 436$ KJ · mol^{-1},

$D_{Cl-Cl} = 248$ KJ · mol^{-1} și $D_{H-Cl(exp)} = 431$ KJ · mol^{-1}.

Din aceste date:

$$\Delta_{HCl} = D_{H-Cl(exp)} - \sqrt{D_{H-H} \cdot D_{Cl-Cl}}$$

$$\Delta_{HCl} = 431 - \sqrt{248 \cdot 436} = 102 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$|\chi_{Cl} - \chi_H| = \sqrt{\Delta_{HCl}/96,5} = \sqrt{102/96,5} = 1,06$$

$$\chi_{Cl} - \chi_H = 1,06$$

$$\chi_{Cl} = 1,06 + 2,1 = 3,16$$

L. Pauling a realizat, în acest mod, prima scală de electronegativități, dar, între timp, energiile de legătură în molecule au fost revizuite deci și valorile electronegativităților recalculate. Drept urmare valorile actuale din tabele apar sub denumirea de *„scala lui Pauling"* deoarece au fost calculate prin metoda propusă de Pauling, dar diferă puțin de valorile inițiale.

În anul 1934, *S.R. Mulliken* propune utilizarea valorilor energiei de ionizare, I și ale afinității pentru electron, E, ale atomului în starea de oxidare respectivă, în calculul electronegativității. *S.R. Mulliken* consideră că dacă un electron este transferat de la un atom A la un atom B pentru a forma perechea de ioni A^+B^- schimbul de energie inclus este $I_A - E_B$. În mod similar dacă un electron este transferat de la atomul B la atomul A pentru a forma perechea de ioni A^-B^+, schimbul de energie inclus este $I_B - E_A$. Dacă este mai ușor să se transfere electronul de la atomul A la B, atunci energia pentru acest proces este mai mică și anume:

$$I_A - E_B < I_B - E_A$$

sau

$$I_A + E_A < I_B + E_B$$

și Mulliken consideră că suma $I + E$ reprezintă o măsură a electronegativității unui atom, așa că în acest caz atomul B este mai

electronegativ ca atomul A. Prin utilizarea unui factor de proporționalitate convenabil se poate trece de la scala de electronegativități a lui Mulliken la cea a lui Pauling și anume:

$$\chi_{Pauling} = \frac{I + E}{6,3} \tag{7.26}$$

O a treia metodă de calcul a electronegativității este cea a lui *A.L. Allred* și *E.G. Rochow* (1958). Scala lor se bazează pe aprecierea forței de atracție electrostatică dintre nucleul unui atom dintr-o moleculă și un electron situat la o distanță de nucleu egală cu raza covalentă. Dacă se notează cu r distanța dintre un nucleu și un electron al unui alt atom din moleculă și cu Z_{ef}, sarcina nucleară efectivă a atomului considerat, atunci forța de atracție dintre nucleu și electron este dată de relația:

$$F = Z_{ef} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \tag{7.27}$$

în care F reprezintă chiar electronegativitatea absolută a atomului considerat.

Relația de calcul utilizată în scopul de a aduce valorile electronegativităților, obținute pe această cale, în scala Pauling, este:

$$\chi = 0,359 \frac{Z_{ef}}{r^2} + 0,744 \tag{7.28}$$

Astfel, de exemplu, valoarea electronegativității atomului de germaniu, se poate obține, utilizînd ecuația: 7.28, știind că $Z = 32$, deci de configurație electronică $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^2$ și deci:

$$Z_{ef} = 32 - (4 \cdot 0,35 + 18 \cdot 0,85 + 10 \cdot 1) = 5,3^*$$

iar raza covalentă egală cu 1,22 Å.

$$\chi_{Ge} = 0,359 \cdot \frac{5,3}{1,22^2} + 0,744$$

$$\chi_{Ge} = 2,02$$

valoare cu numai puțin mai mare decît cea din scala Pauling.

R.T. Sanderson pentru a putea compara tendința atomilor dintr-o moleculă de a atrage spre ei norul electronic introduce o nouă mărime și anume raportul de stabilitate, S, definit prin relația:

$$S = \frac{\rho_e}{\rho_i} \tag{7.29}$$

* De remarcat faptul că toți electronii atomului de germaniu au acțiune de ecranare.

în care ρ_e — densitatea electronică medie iar ρ_i — densitatea electronică cea mai stabilă pentru numărul respectiv de electroni. Valoarea ρ_i se determină prin extrapolarea liniară a valorilor ρ_i pentru gazul inert precedent atomului considerat și gazul inert care-l succede.

Astfel, de exemplu, atomul de aluminiu este situat între atomul de neon pentru care $\rho_i = 1,06$ și argon a cărui $\rho_i = 0,82$. Dacă pentru cei 8 electroni suplimentari care apar la argon $\rho_{i_{Ne}} - \rho_{i_{Ar}} = 0,24$, atunci pentru atomul de aluminiu care are trei electroni mai mult ca cel de neon

$$\rho_{i_{Al}} = \rho_{i_{Ne}} - \frac{8}{3} 0,24 = 1,06 - 0,09 = 0,97$$

Relația empirică care stabilește legătura între valoarea electronegativității după L. Pauling și raportul de stabilitate este:

$$\chi^{1/2} = 0,21S + 0,77 \tag{7.30}$$

Se poate face remarca că scala electronegativității după Pauling este una din cele mai utilizate. Neajunsul metodei lui Pauling constă în aceea că valorile energiilor de legătură sînt în unele cazuri greu accesibile determinărilor experimentale. Determinarea electronegativității în scala Mulliken este anevoioasă deoarece, după cum s-a mai arătat, afinitatea pentru electron este o mărime dificil de obținut prin măsurători directe. Metoda lui Mulliken prezintă însă avantajul de a permite calculul electronegativității atomilor în molecule, în diverse stări de oxidare. Scala Allred-Rochow a căpătat o largă utilizare deoarece Z_{ef} se calculează ușor în baza regulilor lui Slater iar raza atomică este determinată pentru multe elemente. Scala Sanderson, mai nou introdusă (1960), nu a căpătat o extindere prea mare pînă în momentul de față deși corelînd date legate de compactitatea și raza atomilor conduce la o interpretare relativ bună a proprietăților atomilor legate de electronegativitatea atomilor.

Indiferent însă de metoda de calcul utilizată, din tabelul 7.9, în care sînt prezentate valorile electronegativităților atomilor în cele patru scale se observă un bun paralelism între valori. Important este ca în prezentarea proprietăților fizice și chimice ale atomilor, legate de valorile electronegativităților, să se utilizeze aceeași scală.

Electronegativitatea unui atom într-o moleculă variază cu tipul de legătură realizat de atomul respectiv în moleculă,

TABEL 7.9
ELECTRONEGATIVITATI ALE ATOMILOR IN MOLECULE

1 dupa PAULING
2 dupa MULLIKEN
3 dupa ALLRED ROCHOW
4 dupa SANDERSON

Element	1	2	3	4
H	2,10	—	2,20	2,31
Li	1,00	0,94	0,97	0,86
Be	1,50	1,46	1,47	1,37
B	2,00	2,01	2,01	1,88
C	2,60	2,63	2,50	2,47
N	3,05	2,33	3,07	2,93
O	3,50	3,17	3,50	3,46
F	3,90	3,91	4,10	3,92
Na	0,90	0,93	1,01	0,85
Mg	1,20	1,32	1,23	1,21
Al	1,50	1,81	1,47	1,39
Si	1,90	2,44	1,74	1,74
P	2,15	1,81	2,06	2,16
S	2,60	2,41	2,44	2,66
Cl	3,15	3,00	2,83	3,28
K	0,80	0,80	0,91	0,80
Ca	1,00	—	1,04	1,06
Sc	1,30	—	1,20	1,35
Ti	1,60	—	1,32	1,56
V	—	—	1,45	—
Cr	—	—	1,56	—
Mn	—	—	1,60	—
Fe	—	—	1,64	—
Co	—	—	1,70	—
Ni	—	—	1,75	—
Cu	—	1,36	1,75	1,64
Zn	—	1,49	1,66	1,86
Ga	—	1,95	1,82	2,10
Ge	1,90	—	2,02	2,31
As	2,10	1,75	2,20	2,53
Se	2,55	2,23	2,48	2,76
Br	2,95	2,76	2,74	2,96
Rb	0,80	—	0,89	0,77
Sr	1,00	—	0,99	1,00
Y	1,30	—	1,11	1,30
Zr	—	—	1,22	1,56
Nb	—	—	1,23	—
Mo	—	—	1,30	—
Tc	—	—	1,36	—
Ru	—	—	1,42	—
Rh	—	—	1,45	—
Pd	—	—	1,35	—
Ag	—	1,36	1,42	1,57
Cd	—	1,40	1,46	1,73
In	—	1,80	1,49	1,88
Sn	1,90	—	1,72	2,02
Sb	2,05	1,65	1,82	2,19
Te	2,30	2,10	2,01	2,34
I	2,65	2,56	2,21	2,50
Cs	0,70	—	0,86	0,76
Ba	0,90	—	0,97	0,96
La	—	—	1,08	—
Hf	—	—	1,23	—
Ta	—	—	1,33	—
W	—	—	1,40	—
Re	—	—	1,46	—
Os	—	—	1,52	—
Ir	—	—	1,55	—
Pt	—	—	1,44	—
Au	—	—	1,42	1,89
Hg	—	—	1,44	1,92
Tl	—	—	1,44	1,96
Pb	—	—	1,55	2,01
Bi	—	—	1,67	2,06
Po	—	—	1,76	—
At	—	—	1,96	—
Fr	—	—	0,86	—
Ra	—	—	0,97	—
Ac	—	—	1,00	—
Ku				
Ha				
106				
Ce	—	—	1,0	—
Pr	—	—	1,07	—
Nd	—	—	1,07	—
Pm	—	—	1,07	—
Sm	—	—	1,07	—
Eu	—	—	1,01	—
Gd	—	—	1,11	—
Tb	—	—	1,10	—
Dy	—	—	1,10	—
Ho	—	—	1,10	—
Er	—	—	1,11	—
Tm	—	—	1,11	—
Yb	—	—	1,06	—
Lu	—	—	1,14	—
Th	—	—	1,11	—
Pa	—	—	1,14	—
U	—	—	1,22	—
Np	—	—	1,22	—
Pu	—	—	1,22	—
Am	—	—	1,22	—
Cm	—	—	1,22	—
Bk	—	—	1,22	—
Cf	—	—	1,22	—
Es	—	—	1,22	—
Fm	—	—	1,22	—
Md	—	—	1,22	—
No	—	—	1,22	—
Lr	—	—	1,22	—

starea de oxidare, numărul de coordinație (numărul de atomi din imediata vecinătate a atomului considerat), tipul de hibridizare etc. Astfel valoarea electronegativității crește cu creșterea stării de oxidare. Creșterea numărului de coordinație determină o scădere a electronegativității dacă atomul funcționează ca acceptor de electroni și crește dacă atomul este donor.

Deci unui atom ar trebui să i se atribuie cîte o valoare a electronegativității pentru fiecare compus. Este absurd să se creadă că electronegativitatea atomului de sulf este aceeași atît în SCl_2 cît și în SF_6. De aceea prezentarea unei singure valori nu poate fi considerată decît ca o indicație calitativă, ca o valoare medie, relativă, a electronegativității unui atom.

Din examinarea datelor din tabelul 7.9. rezultă că electronegativitatea hidrogenului, egală cu 2,1, se situează la limita de demarcație dintre metale și nemetale. Electronegativitatea metalelor este cuprinsă între 0,70 și 2,0 iar a nemetalelor între 2 și 4.

În perioadă electronegativitatea crește, creșterea fiind mică la perioadele elementelor tranziționale ca urmare a efectului de ecranare a electronilor din nivelul $(n - 1)d$. *În grupele* principale se remarcă o descreștere, cu unele excepții, a electronegativității atomilor cu creșterea numărului de ordine. Excepțiile de la această variație monotonă apar odată cu intercalarea elementelor tranziționale. Astfel dacă în grupa a II-a principală valoarea electronegativității scade monoton de la beriliu la bariu, în grupa a III-a principală electronegativitatea atomului de galiu este mai mare decît a atomului de aluminiu.

Deci, în general, electronegativitatea variază în același mod ca și energia de ionizare. Astfel atomul de cesiu care are cea mai mică energie de ionizare are și cea mai mică valoare a electronegativității.

Electronegativitățile cationilor sînt mai mari, iar ale anionilor mai mici decît ale atomilor din care provin.

Cunoașterea valorilor electronegativității atomilor este necesară în aprecierea comportării atomilor în moleculă și a proprietăților moleculelor respective:

Astfel din valorile electronegativităților se poate aprecia tipul de legătură care se stabilește între atomii unei molecule:

— dacă electronegativitățile sînt mari și identice se stabilesc legături covalente nepolare (F_2, Cl_2, O_2).

— dacă electronegativitățile sînt mari, dar diferite, se formează legături covalente polare.

— dacă diferența de electronegativitate este mare se stabilesc legături preponderent ionice (KCl, NaBr).

— dacă electronegativitățile sînt mici și identice se stabilesc legături metalice (sodiu metalic, cupru metalic).

Demn de remarcat este și faptul că diferența între electronegativitățile atomilor unei molecule diatomice dă o valoare aproape exactă a momentului de dipol al legăturii respective, dacă acesta se exprimă în unități Debye, după cum se vede din tabelul 7.10. Acest fapt permite calculul procentului de caracter ionic (P %) al unei legături utilizînd diferența de electronegativitate a atomilor implicați în legătură. O relație

TABELUL 7.10.

Compuși	HF	HCl	HBr	HI
μ(D)	1,98	1,03	0,79	0,38
$\lvert x_X - x_H \rvert$	1,90	0,90	0,70	0,40

Valorile momentelor de dipol și ale diferențelor de electronegativitate în moleculele hidracizilor.

empirică, des folosită în acest scop, este cea dată de Hannay și Smyth și anume:

$$P\% = 16\,(|\chi_A - \chi_B|) + 3{,}5\,(|\chi_A - \chi_B|)^2 \qquad (7.31)$$

Astfel în cazul acidului bromhidric, pentru care $\chi_H = 2{,}20$, $\chi_{Br} = 2{,}74$ (scala Allred-Rochow), $|\chi_{Br} - \chi_H| = 0{,}54$, deci

$$P\% = 16 \cdot 0{,}54 + 3{,}5\,(0{,}54)^2 = 9{,}6$$

Deci legătura în acid bromhidric este preponderent covalentă avînd un oarecare grad (9,6%) de caracter ionic, rezultat în bună concordanță cu cel obținut din măsurători de moment de dipol.

În baza acestor constatări s-a tabelat, în funcție de diferența de electronegativitate între doi atomi, proporția de caracter ionic al legăturii care se stabilește între atomii respectivi (tabel 7.11).

Astfel, pentru molecula de acid clorhidric, în care $\chi_H = 2{,}1$ și $\chi_{Cl} = 3{,}0$, $\chi_{Cl} - \chi_H$ fiind egală cu 0,8 din tabel rezultă o proporție de caracter ionic al legăturii H — Cl de 22%.

TABEL 7.11.

$x_A - x_B$	P%	$x_A - x_B$	P%	$x_A - x_B$	P%
0,1	0,5	1,1	26	2,1	67
0,2	1	1,2	30	2,2	70
0,3	2	1,3	34	2,3	74
0,4	4	1,4	39	2,4	76
0,5	6	1,5	43	2,5	79
0,6	9	1,6	47	2,6	82
0,7	12	1,7	51	2,7	84
0,8	15	1,8	55	2,8	86
0,9	19	1,9	59	2,9	88
1,0	22	2,0	63	3,0	89
				3,1	91
				3,2	92

Corelație între diferența de electronegativitate și proporția de caracter ionic al unei legături.

Se poate aprecia că legătura între doi atomi va fi preponderent ionică dacă diferența de electronegativitate este mai mare decît 1,7. Astfel vom presupune corect că se stabilește o legătură preponderent ionică între atomul de litiu și cel de fluor pentru care $|\chi_{Li} - \chi_F| = 3{,}0$ și o legătură preponderent covalentă între atomul de carbon și cel de clor pentru care $|\chi_C - \chi_{Cl}| = 0{,}5$. Excepție fac de la această regulă hidrurile metalelor din grupa a I-a principală și cele ale atomilor de calciu, stronțiu și bariu din grupa a II-a principală prin aceea că legăturile sînt preponderent ionice în ciuda faptului că diferențele între valorile electronegativităților sînt mai mici de 1,7.

Trebuie menționat totuși că aprecierea procentului de caracter ionic al unei legături preponderent covalente și al procentului de caracter covalent al unei legături preponderent ionice pe baza diferenței de electronegativitate a atomilor componenți poate avea numai un rol orientativ, deoarece numeroși alți factori au fost neglijați.

Dacă se reprezintă grafic procentul de caracter ionic al unei legături în funcție de diferența de electronegativitate între atomii componenți (fig. 7.19) se observă că oricît de mare ar fi diferența de electronegativitate dintre atomi,

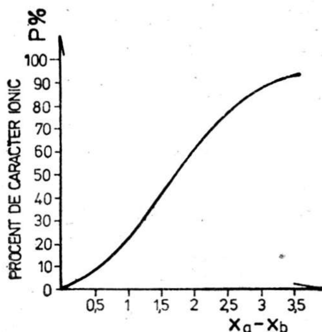


Fig. 7.19. Curba procentului de caracter ionic raportată la diferența de electronegativitate a atomilor considerați.

procentul de caracter ionic al unei legături nu ajunge niciodată 100%. Practic deci, în nici un compus nu se realizează o legătură total ionică. Aceasta se explică prin aceea că pe măsură ce un atom care are valoare mare a electronegativității atrage spre sine norul electronic al legăturii, electronegativitatea lui scade. Pe de altă parte partenerul lui, datorită aceluiași proces, își mărește electronegativitatea pînă ce se ajunge la un echilibru, specific stării reale a moleculei. De aceea, este mai corectă utilizarea termenului de legătură preponderent ionică în locul termenului de legătură ionică.

În cele ce urmează se va arăta de asemenea importanța cunoașterii valorilor electronegativităților în aprecierea stărilor de oxidare ale atomilor în molecule.

7.7. Valența și starea de oxidare

Conceptul de *valență* a fost introdus în anul 1819 de J.I. Berzelius scurt timp după descoperirea fenomenului de electroliză. În teoria sa Berzelius atribuie polarități pozitive și negative atomilor dintr-o moleculă, polarități care se neutralizează reciproc.

Progresele însemnate în domeniul structurii atomului, de la începutul secolului al XX-lea, care relevă aranjarea electronilor în nivele energetice (vezi cap. 6, 7) au dus la stabilirea

unei corelații directe între valența unui atom și numărul electronilor din nivelul exterior. De aceea, acești electroni au căpătat denumirea de *electroni de valență*. Astfel, metalele alcaline care au un singur electron în nivelul exterior pot ceda acest electron, realizînd valența + 1, iar halogenii, cu șapte electroni în nivelul exterior pot capta un electron devenind monovalenți, — 1. Deci noțiunea de valență reflectă bine sarcinile ionilor din compușii preponderent ionici.

Cu timpul noțiunea de valență s-a dovedit prea simplistă iar uneori înțelegerea sau interpretarea ei chiar eronată. Așa, de exemplu, conceptul de valență devenea imprecis cînd se aplica la molecule mai complicate, la combinații complexe etc.

În lumina cunoștințelor moderne despre structura atomului s-a preferat să se înlocuiască noțiunea de valență cu o noțiune mai cuprinzătoare și anume *starea de oxidare* sau *numărul de oxidare*.

Starea de oxidare a unui atom reprezintă o atribuire formală de sarcini și anume sarcina electrică pe care ar avea-o atomul respectiv dacă electronii de legătură ar fi atașați atomilor în mod convențional, în funcție de valoarea electronegativității.

Atribuirea stării de oxidare unui atom se face prin aplicarea unor reguli simple și anume:

— numărul de oxidare al unui atom dintr-o substanță elementară este egală cu zero: F_2^0, O_2^0, P_4^0. Na^0;

— numărul de oxidare al unui ion monoatomic dintr-o substanță preponderent ionică este egal cu sarcina lui electrică: $Na^{+I}Cl^{-II}$, $Ba^{+II}Br_2^{-I}$;

— în combinațiile preponderent covalente, numărul de oxidare al unui element este egal cu sarcina electrică pe care ar avea-o diverșii atomi în moleculă dacă toate legăturile ar fi privite ca legături ionice. Perechile de electroni de legătură se atribuie atomului care are electronegativitatea mai mare: $\overset{-III+I}{NH_3}$, $\overset{+I-II}{H_2O}$, $\overset{+I-I}{HF}$, $\overset{+IV-I}{CCl_4}$;

— deoarece atomul de fluor este atomul cel mai electronegativ, acestuia i se atribuie în toți compușii starea de oxidare egală cu — I;

— atomul de oxigen, care urmează după cel de fluor în scala electronegativității, are în majoritatea combinațiilor chimice

starea de oxidare egală cu — II ($Mg^{+II}O^{-II}$, $Mn^{+VII}O_7^{-II}$). Singurele excepții sînt oxizii fluorului în care oxigenului i se atribuie starea de oxidare + II, $F_2^{-I}O^{+II}$ și peroxizii în care starea de oxidare a oxigenului este — I, $Na_2^{+I}O_2^{-I}$;

— În toți compușii, cu excepția hidrurilor metalice, (în care hidrogenul are stare de oxidare egală cu^{-I}), starea de oxidare a hidrogenului este +I: $H^{+I}Cl^{-I}$, $H_2^{+I}O^{-II}$, Li^{+II} — H^{-I} $Ca^{+II}H_2^{-I}$;

— halogenii, în halogenuri, au totdeauna starea de oxidare egală cu —I;

— sulful, în sulfuri, are starea de oxidare —II;

— metalele alcaline și alcalino-pămîntoase au numai sarcinile +I, respectiv +II, deci și stările de oxidare egale cu +I respectiv +II.

— în combinațiile poliatomice se atribuie mai întîi stările de oxidare a atomilor cărora li se cunoaște, în baza acestor reguli, starea de oxidare, și apoi, știind că molecula este neutră din punct de vedere electric se atribuie starea de oxidare a atomului care poate să prezinte diverse stări de oxidare.

Exemplul 1:

— molecula H_2SO_4:

stări de oxidare



$H_2^{+I}\ SO_4^{-II}$

sarcini totale

2+ 8—

2 + (—8) = —6. Deci pentru ca molecula să fie neutră, starea de oxidare a atomului de sulf trebuie să fie egală cu +VI.

Exemplul 2:

— molecula $KMnO_4$



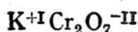
$K^{+I}\ MnO_4^{-II}$

+1 —8

+1 — 8 = —7. Deci atomul de mangan are starea de oxidare +VII

Exemplul 3

— molecula $K_2Cr_2O_7$

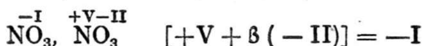


$$K^{+I}Cr_2O_7^{-II}$$

$$2+ \qquad -14$$

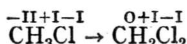
$+2 - 14 = -12$. Deci fiecare atom de crom are starea de oxidare egală cu +VI.

— suma numerelor de oxidare ale tuturor atomilor într-un ion complex este egală cu sarcina ionului:



$$\overset{-I}{NO_3},\ \overset{+V-II}{NO_3} \qquad [+V + 3(-II)] = -I$$

Cînd un element se oxidează numărul de oxidare crește iar cînd se reduce numărul de oxidare scade. Modificările survenite în valorile stărilor de oxidare pot fi utilizate în aprecierea procesului la care participă un atom. Astfel în trecere de la clorură de metil la clorură de metilen:



$$\overset{-II+I-I}{CH_3Cl} \rightarrow \overset{0+I-I}{CH_2Cl_2}$$

deoarece starea de oxidare a atomului de carbon crește de la —II la O se poate aprecia că în acest caz are loc un proces de oxidare.

Starea de oxidare a unui atom are o valoare pur convențională, necesară în scrierea ecuațiilor redox, nereflectînd situația reală din moleculă.

În tabelul 7.12 sînt prezentate stările de oxidare principale ale elementelor din grupele reprezentative. Demn de remarcat este faptul că unele elemente realizează stări de oxidare cu două unități mai mici decît ar fi de așteptat în baza poziției lor în sistemul periodic. Aceasta se datorează faptului că o pereche de electroni denumită pereche inertă, din nivelul *n s*, nu participă la legătură. Tendința unui element dintr-o grupă de a funcționa într-o stare de oxidare inferioară numărului grupei cu două unități crește în grupă cu creșterea dimensiunii atomului. Astfel în grupa a IV-a principală, în timp ce compușii staniului în stare de oxidare +IV sînt mai stabili decît cei în starea de oxidare +II, în cazul atomului de plumb situația se inversează, în sensul că starea de oxidare obișnuită a plumbului este +II.

TABEL 7.12.

Li	Be	B	C	N	O	F
I	II+	III+	IV+ IV—	V+ III+ III—	II— (II+)	I—
Na	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**O**	**Cl**
I+	II+	III+	VI+ IV—	V+ III+ III—	VI+ IV+ II—	VII+ V+ III I+ I—
K	**Ca**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**
I+	II+	III+ (II+)	IV+ II+ —IV+	V+ III+ III—	VI+ IV+ II—	V+ I+ I—
Rb	**Sr**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**
I+	II+	III+ (II+) (I+)	IV+ II+ II+ IV—	V+ III+ III—	VI+ IV+ II—	VII+ V+ III+ I+ I—
Cs	**Bt**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**Po**	
I+	II+	III+ I+	IV+ II+ (—IV)	V+ III+ III—	VI+ IV+ II—	
Fr	**Ra**					
I+	II+					

Stări de oxidare manifestate de elementele din grupele principale.

În tabelul 7.13 sub linia punctată sînt plasați atomii la care se observă efectul perechii de electroni inerți.

În cazul elementelor tranziționale de tip *d*, la formarea combinațiilor chimice pot participa atît electronii din nivelul

TABEL 7.13.

S	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
III+	IV+ III+ II+	V+ IV+ III+ II+ (—I)	VI+ V+ IV+ III+ II+	VII+ VI+ IV+ III+ II+ I+	VI+ V+ IV+ III+ II+ I+	IV+ III+ II+ I+	IV+ III+ II+ I+	III+ II+ I+	II+
Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
III+	IV+ III+ II+	V+ IV+ III+ II+ (I+) (I—)	VI+ V+ IV+ III+ II+	VII+ VI+ IV+ III+ II+	VIII+ VII+ V+ IV+ III+ II+ I+	VI+ V+ IV+ III+ II+ I+	IV+ II+	III+ II+ I+	II+
La	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
III+	IV+ III+ II+	V+ IV+ III+ II+ I+ (I—)	VI+ V+ IV+ III+ II+	VII+ VI+ V+ IV+ III+ II+ I+	VIII VII+ VI+ V+ IV+ III+ II+ I+	VI+ V+ IV+ III+ II+ I+	VI+ V+ IV+ II+	III+ I+	II+ I+

Stări de oxidare realizate de elementele tranziționale de tip d.

n s cît și un număr variabil de electroni din nivelul $(n-1)d$, fapt ce explică numărul mare de stări de oxidare realizat de aceste elemente. În tabelul 7.13 sînt incluse stările de oxidare manifestate de elementele tranziționale de tip *d* (stările de oxidare frecvent întîlnite sînt subliniate, iar cele mai puțin stabile sînt incluse în paranteză).

Din examinarea datelor cuprinse în tabelul 7.14 se desprind cîteva tendințe generale și anume:

— în fiecare perioadă primele elemente prezintă un număr relativ mic de stări de oxidare; spre mijlocul perioadei numă-

rul stărilor de oxidare pe care le prezintă un element crește, după care, spre sfîrșit numărul acestora scade din nou. Acest fapt poate fi corelat cu numărul electronilor din nivelele $n\,s$ și $(n-1)d$ disponibili pentru formarea legăturilor. Astfel, de la începutul fiecărei perioade spre mijloc numărul electronilor din nivelul $(n-1)\,d$ crește, ca apoi numărul electronilor necuplați să scadă monoton cu creșterea numărului atomic.

— În interiorul unei grupe secundare tendința unui element de a realiza stări de oxidare superioare, egale cu numărul grupei crește cu creșterea numărului atomic, spre deosebire de grupele principale unde se remarcă o tendință inversă. De exemplu, atomul de fer manifestă în mod predominant stările de oxidare +II și +III în timp ce pentru atomul de osmiu stările de oxidare caracteristice sînt +IV, +VI și +VIII. Aceasta s-ar putea explica prin faptul că orbitalii atomici $(n-1)d$ sînt cu atît mai disponibili spre formarea legăturilor, cu cît volumul atomic al elementului este mai mare:

— elementele grupei a I-a secundare (Cu, Ag, Au) sînt singurele elemente care manifestă stări de oxidare superioare grupei. Acest fapt se datorează diferenței mici de energie între nivelele $(n-1)d$ și ns.

— elementele grupei a II-a secundare (Zn, Cd) avînd nivelul $(n-1)d$ complet ocupat cu electroni prezintă numai starea de oxidare +II.

Starea de oxidare comună lantanoidelor este +III. Unele lantanoide pot avea și numerele de oxidare +II și +IV ca urmare a tendinței de a forma una din configurațiile electronice stabile [$_{54}$Xe] $4f^0 5s^2 5p^6$ (Ce^{+IV}), [54Xe] $4f^7 5s^2 5p^6$ (Eu^{+II}) sau [54Xe] $4f^{14} 5s^2 5p^6$ (Yb^{+III}).

Interesant este faptul că din cele 106 elemente omologate pînă în prezent numai 19 prezintă stări de oxidare negative, dintre care numai 12 elemente realizează stări de oxidare negative în mod curent. Cum o moleculă este neutră din punct de vedere electric, rezultă că cel puțin unul din aceste 12 elemente se va găsi în orice compus și anume: (hidrogen, fluor, oxigen, azot, carbon, siliciu, fosfor, sulf, clor, brom, iod și seleniu.).

7.8. **Puterea de polarizare și polarizabilitatea.**

Atomul liber are o simetrie sferică, ceea ce înseamnă că norul electronic este egal distribuit în toate direcțiile. Drept urmare, deși atomul este format din sarcini pozitive și negative, centrul sarcinilor pozitive coincide cu centrul sarcinilor negative și atomul se comportă ca o particulă neutră din punct de vedere electric.

Dacă atomul este plasat între plăcile unui condensator, norul electronic se va deplasa spre placa pozitivă, iar nucleul spre placa negativă, adică atomul va suferi procesul de *polarizare electrostatică* (fig. 7.20). În urma acestui proces centrul sarcinilor pozitive nu mai corespunde cu centrul sarcinilor negative, deci atomul va avea doi poli, unul de sarcină pozitivă, iar altul de sarcină negativă, adică va fi un dipol. Momentul dipolului electric, notat cu μ, este dat de produsul dintre sarcina q și distanța dintre cei doi poli, d:

$$\mu = q \cdot d \tag{7.32}$$

Momentul de dipol se exprimă în coulombi metru în sistemul internațional de unități, dar în cărțile mai vechi se găsește exprimat în debye (D), în sistemul CGS ($1 \text{ D} = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ U.e.s. $\cdot 10^{-8}$ cm $= 1{,}6 \cdot 10^{-19}\text{C} \cdot 10^{-10}$ m $= 1{,}6 \cdot 10^{-29}$ C $\cdot$ m)

Valoarea momentului de dipol electric este proporțională cu tăria cîmpului electrostatic, E

$$\mu = \alpha \cdot E \tag{7.33}$$

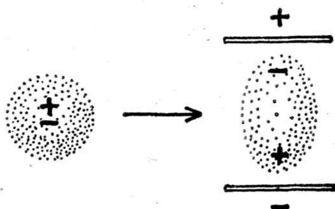


Fig. 7.20. Polarizarea electrostatică a unui atom.

în care α reprezintă polarizabilitatea electrică, fiind o mărime caracteristică fiecărui atom. Unele valori determinate experimental ale lui α sînt prezentate în tabelul 7.14.

TABEL 7.14.

H^- 10,0							**He 0,20**
Li^+ 0,03	Be^{2+} 0,01	B^{3+} 0,003	C^{4+} 0,001	N^{3-} 28,5	O^{2} 3,88	F 1,04	Ne 0,39
Na^+ 0,18	Hg^{2+} 0,09	Al^{3+} 0,05	Si^{4+} 0,02	P^{3-} 41,2	S^{2} 10,2	Cl 3,66	Ar 1,62
K^+ 0,83	Ca^{2+} 0,47			As^{3-} 28,5	Se^{2} 10,5	Br 4,77	Kr 2,46
Rb^+ 1,40	Sr^{2+} 0,86			Sb^{3-} 31,6	Te^{2} 14,0	I^- 7,10	Xe 3,09
Cs^+ 2,42	Ba^{2+} 1,55						

Polarizabilități electrostatice (Å).[3]

Se observă că polarizabilitatea electrică crește cu numărul atomic atît în cazul atomilor cît și în cel al ionilor, cu alte cuvinte polarizabilitatea electrică este mare pentru atomii și ionii care au raze mari.

De asemenea, se remarcă faptul că ionii pozitivi sînt polarizați cu mult mai mare dificultate, iar ionii negativi cu mai mare ușurință decît atomii din care provin. Aceasta ca urmare a faptului că ionii pozitivi au compactitatea mult mai mare, iar ionii negativi mult mai mică decît atomii inițiali.

De aceea la apropierea unui cation de un anion, cationul va manifesta acțiune de polarizare asupra anionului care astfel va fi polarizat electric (fig. 7.21) determinînd astfel

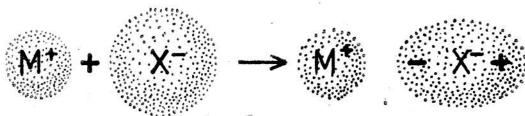


Fig. 7.21. Acțiunea polarizantă a unui cation asupra unui anion.

apariția unui oarecare grad de covalență a legăturii. Gradul de covalență al legăturii va depinde de puterea de polarizare a cationului și de polarizabilitatea anionului.

Puterea de polarizare a unui cation poate fi apreciată din raportul sarcină/rază. Deci va fi de așteptat ca acei cationi care au sarcină mare și rază mică să aibă putere mare de polarizare și anume:


$$B^{+III} > Be^{+II} > Li^{+}$$

Drept urmare este de prevăzut ca gradul de covalență al legăturilor de același tip să descrească în aceeași ordine. Dacă se consideră clorurile anhidre ale Al^{+III}, Mg^{+II}, Na^{+} în trecerea de la Al^{+III} la Na^{+} este de așteptat ca temperaturile de topire să crească paralel cu scăderea caracterului covalent al legăturii și creșterea caracterului ionic, fapt ce este ilustrat în exemplul din tabelul 7.15.

TABEL 7.15.

Combinație chimică	Temperatura de topire (°C)
$AlCl_3$	sublimează
$MgCl_2$	712
NaCl	800

Influența stării de oxidare a cationului asupra temperaturii de topire a unor cloruri.

La cationii care au aceeași stare de oxidare, dar diferă prin rază ionică, o creștere a razei ionice determină o scădere a puterii de polarizare. Astfel în grupa a II-a principală, puterea de polarizare a cationilor variază în ordinea:


$$Be^{+II} > Mg^{+II} > Ca^{+II} > Sr^{+II} > Ba^{+II} > Ra^{+II}$$

fapt ce se reflectă, ca în exemplul de mai jos, în creșterea temperaturilor de topire a unor cloruri odată cu creșterea caracterului ionic al legăturilor (tab. 7.16)

TABEL 7.16.

Combinația chimică	Temperatura de topire (°C)
$BeCl_2$	405
$MgCl_2$	712
$CaCl_2$	772
$SrCl_2$	872
$BaCl_2$	960
$RaCl_2$	1 000

Influența razei cationului asupra temperaturilor de topire a unor cloruri.

Anionii care au sarcina sau raza ionică mare sînt mai puternic polarizați decît cei cu sarcina sau raza mică și anume:



$$P^{-III} > S^{-II} > Cl\ \mathring{I}^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

Caracterul covalent al legăturilor va scădea în aceeași ordine, fapt reflectat din nou în variația temperaturilor de topire a compușilor similari (tabel 7.17)

TABEL 7.17.

Combinația chimică	Temperatura de topire (°C)
CaI_2	572
$CaBr_2$	730
$CaCl_2$	772
CaF_2	1 392

Influența razei anionului asupra temperaturii de topire a unor halogenuri.

Cationii care au configurația electronică de 18 electroni au o putere de polarizare mai mare decît acei care au configurația de 8 electroni, la raze aproximativ egale (tabel 7.18)

TABEL 7.18.

Combinație chimică	Rază cation (Å)	Temperatura de topire (°C)	Combinație chimică	Rază cation (Å)	Temperatura de topire (°C)
NaCl	0,95	800	CuCl	0,96	422
KCl	1,33	776	AgCl	1,26	455
RbCl	1,48	715	AuCl	1,37	170 (desc.).

Influența configurației electronice a cationului asupra temperaturii de topire a unor cloruri.

Deci, puterea de polarizare a unui cation crește cu creșterea stării de oxidare și cu scăderea razei. Combinînd acești doi factori OH Cartledge definește ca *potențialul ionic*, $\varnothing^{-}$, raportul:

$$\varnothing = \frac{\text{sarcină cation}}{\text{rază cation}} \qquad (7.34)$$

O valoare mare a potențialului ionic indică o putere mare de polarizare a cationului respectiv și un caracter preponderent covalent al legăturii. Empiric s-a stabilit că pe baza valorii potențialului ionic se poate aprecia caracterul unei legături. Astfel s-a observat că în cazul halogenurilor anhidre dacă $\sqrt{\varnothing} < 2{,}2$ acestea au un caracter preponderent ionic iar la valori $\sqrt{\varnothing} > 2{,}2$ combinațiile au un caracter preponderent covalent. Trecerea de la legătura preponderent ionică la cea preponderent covalentă se va reflecta în micșorarea conductibilității electrice, a temperaturilor de topire și de fierbere ale compușilor respectivi.

Proprietățile fizice și chimice prezentate pînă acum s-au referit la formele de organizare cele mai simple ale materiei și anume la atomi independenți.

În condiții obișnuite însă, cu excepția elementelor din grupa a VIII-a principală, adică a gazelor inerte, care se găsesc în natură în stare de atomi liberi, toate celelalte elemente fac parte dintr-o formă mai înalt organizată a materiei, adică se găsesc într-o anumită stare de agregare. În transfor-

mările chimice sînt incluși atomii aflați într-o astfel de stare de agregare și nu atomii individuali. De aceea, interesează comportarea agregatelor de atomi. Care este starea de agregare adoptată de un anumit tip de atomi? Aceasta depinde de proprietățile fizice și chimice ale atomilor constituenți, proprietăți prezentate mai sus.

7.9. Stări de agregare

Stările de agregare obișnuite ale materiei sînt: solidă, lichidă și gazoasă.

Starea solidă reprezintă starea de organizare cea mai înaltă a materiei în care distribuția particulelor se caracterizează printr-o mare regularitate, adică acestea alcătuiesc o rețea cristalină (substanțele amorfe la care apare numai o ordonare parțială a particulelor ocupă o poziție intermediară între starea solidă și lichidă). În stare solidă energia cinetică a particulelor este relativ mică și particulele sînt menținute într-o structură rigidă, în care cel mult pot vibra în jurul unor poziții fixe de echilibru.

Atomii sau moleculele sînt legate între ele, în rețele cristaline, prin forțe de coeziune numite *forțe de rețea.*

În cristalele constituite din atomi, adică în rețele atomice, forțele de rețea sînt similare legăturilor covalente, deci sînt forțe relativ puternice.

La rețelele metalice, electronii delocalizați sînt cei ce asigură coeziunea rețelei metalice. Electronii delocalizați pot fi cei din nivelele *ns* și *np* pentru elementele din grupele principale și *ns* și $(n-1)d$ pentru cele din grupele secundare. Este de așteptat ca legătura metalică să fie mai puternică în cazul în care numărul electronilor delocalizați este mai mare, adică în cazul elementelor plasate în grupele a VIaB și a VIIaB.

În rețele cristaline formate din molecule forțele de coeziune sînt forțe slabe, de tip van der Waals.

În *stare lichidă* forțele de coeziune între particule sînt încă destul de puternice, dar nu suficient de mari și de aceea lichidele nu au o formă bine determinată.

În *stare gazoasă* moleculele au energie cinetică mare și deci se mișcă independent unele de altele. Forțele intramoleculare se manifestă numai cînd moleculele sînt în apropiere unele de altele.

Starea de agregare adoptată de un element, în condiții obișnuite, depinde de proprietățile atomilor componenți:

— cînd atomii nu manifestă tendință de combinare, forțele de atracție interatomice sînt foarte mici și de aceea elementele se prezintă sub formă de gaze monoatomice. Numai gazele inerte apar în această formă;

— dacă atomii unui element pot forma o legătură simplă sau multiplă numai cu un singur atom, identic, atomii sînt organizați în molecule diatomice (N≡N, F—F). Forțele de atracție între moleculele diatomice nepolare sînt mici dacă masele moleculare sînt mici și drept urmare starea de agregare adoptată este cea gazoasă. Cu creșterea masei moleculare forțele intermoleculare devin mai puternice, fapt ce determină adoptarea de către moleculele respective fie a stării de agregare lichidă (Br_2), fie a celei solide (I_2).

— dacă atomii formează legături localizate cu mai mulți atomi se realizează rețele atomice, în care energia de rețea este suficient de mare, fapt ce determină ca în acest caz elementele să se prezinte în stare solidă (carbon, fosfor, siliciu)

— dacă legăturile între atomi sînt delocalizate se formează rețelele metalice. Toate metalele, cu excepția hidrargiriului care este lichid, în condiții normale, adoptă starea solidă.

În tabelul 7.19 sînt prezentate stările de agregare realizate de elementele sistemului periodic. Se remarcă faptul că majoritatea elementelor se prezintă în stare solidă, numai mercurul și bromul sînt în stare lichidă în condiții normale, iar în stare gazoasă sub formă de molecule diatomice se găsesc N_2, O_2, F_2, Cl_2, H_2 și ca molecule monoatomice numai gazele inerte.

Aproximativ 70% din metale cristalizează în sisteme compacte, cubic cu fețe centrate și hexagonal, ambele caracterizate de numărul de coordinație 12 și cca 30% în rețea cubică centrată intern, cu număr de coordinație 8.

TABEL 719

STARI DE AGREGARE SI SISTEME CRISTALINE REALIZATE DE ELEMENTELE SISTEMULUI PERIODIC

H G H_2																	He G He
Li S c.c.i hx	Be S hx											B S rombic	C S trid.cov stratificat	N G N_2	O G O_2	F G F_2	Ne G Ne
Na S c.c.i./hx	Mg S hx											Al S c.f.c	Si S trid.cov	P S P_4 stratificat	S S S_8 (inel)	Cl G Cl_2	Ar G Ar
K S cci	Ca S cfc/hx/cci	Sc S hx/cfc	Ti S hx/cci	V S cci	Cr S cci	Mn S diferit	Fe S cci/cfc	Co S hx/cfc	Ni S cfc/hx	Cu S cfc	Zn S hx	Ga S diferit	Ge S trid.cov	As S cov	Se S lant paralel	Br L	Kr G Kr
Rb S cci	Sr S cfc/hx/cci	Y S hx	Zr S hx/cci	Nb S cci	Mo S cci/hx	Tc S hx	Ru S hx	Rh S cfc	Pd S cfc	Ag S cfc	Cd S hx	In S cfc	Sn S diferit	Sb S hx	Te S lant paralel	I S I_2	Xe G Xe
Cs S cci	Ba S cci	La S hx/cfc	Hf S hx/cci	Ta S cci	W S cci	Re S hx	Os S hx	Ir S cfc	Pt S cfc	Au S cfc	Hg L cfc	Tl S cfc/hx	Pb S cfc	Bi S diferit	Po S	At S	Rn G Rn
Fr	Ra	Ac S cfc	Ku S	Ha S	106 S												

S – SOLIDA
L – LICHIDA
G – GAZOASA

cci – cubică centrată intern
c.f.c. – cubica fete centrate
hx – hexagonală

Ce S cfc	Pr S hx	Nd S hx	Pm S –	Sm diferit romb	Eu S cci	Gd S hx	Tb S hx	Dy S hx	Ho S hx	Er S hx	Tm S hx	Yb S cfc	Lu S hx
Th S cfc	Pa S tetragonal	U S ortorombic	Np(α) S ortorombic	Pu(α) S monoclinic	Am(α) S hx	Cm S hx	Bk S hx	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Stări de agregare și sisteme cristaline realizate de elementele sistemului periodic.

Legată de starea de agregare solidă ca și de transformările de stare vor fi prezentate anumite proprietăți ale substanțelor elementare. În tabelul 7.20 sînt prezentate valorile proprietăților fizice care vor fi comentate în cele ce urmează.

7.10. Densitatea

Din examinarea datelor referitoare la densitatea elementelor în stare solidă se observă că, în general, nemetalele au densități relativ mici, cuprinse într-un domeniu îngust de valori, de la 1,8 g · cm^{-3} (P_4) la 4,94 g · cm^{-3} (I_2) în timp ce densitățile metalelor ocupă un domeniu larg de valori, de la foarte scăzute, de 0,54 g · cm^{-3} pentru litiu la 22,70 g · cm^{-3} pentru osmiu.

TABEL 7.20

PROPRIETATILE FIZICE ALE ELEMENTELOR IN STARE DE AGREGAT IN CONDITII NORMALE

1 DENSITATE g·cm^{-3}
2 TEMPERATURA DE TOPIRE, K
3 TEMPERATURA DE FIERBERE, K
4 CALDURA MOLARA DE TOPIRE, KJ/mol
5 CALDURA MOLARA DE VAPORIZARE, KJ/mol

Element	1	2	3	4	5
H	–	14	20	0,058	0,452
He	–	1	4	0,02	0,08
Li	0,53	453	1540	3,027	148,21
Be	1,85	1551	3243	12,52	293,91
B	2,5	2570	–	22,19	540,10
C (grafit)	2,3	3823	5100	–	598,71
N		63	77	0,36	2,76
O	–	54	90	0,22	3,43
F	–	53	86	0,78	3,27
Ne	–	24	27	0,33	1,76
Na	0,97	371	1165	2,604	89,17
Mg	1,74	922	1373	8,96	131,68
Al	2,70	933	2740	10,72	293,91
Si	2,4	1680	2628	46,47	394,40
P	1,8	317	553	20,31	12,44
S	2,0	392	718	0,36	11,30
Cl	–	172	238	3,18	10,22
Ar	–	84	87	1,18	6,53
K	0,86	337	1035	2,32	77,46
Ca	1,55	1083	1760	8,67	149,88
Sc	3,02	1812	3000	16,12	305,22
Ti	4,50	1953	3530	15,49	560,61
V	5,9	2160	3300	17,50	443,80
Cr	7,14	2173	2755	14,65	349,18
Mn	7,3	1523	2370	14,61	22,48
Fe	6,03	1812	3173	15,49	354,20
Co	8,71	1765	3173	15,32	383,09
Ni	8,90	1726	3005	17,79	380,58
Cu	8,93	1356	2853	13,02	303,96
Zn	7,14	692	1183	7,28	114,72
Ga	5,91	303	2673	5,57	254,13
Ge	5,36	1231	3100	29,81	334,11
As	5,70	sublim	–	–	32,48
Se	4,5	490	958	5,40	95,46
Br	–	266	332	5,30	15,07
Kr	–	116	121	1,64	9,0
Rb	1,53	312	973	2,20	69,08
Sr	2,6	1043	1657	9,21	139,00
Y	4,47	1773	3200	17,21	393,14
Zr	6,4	2123	3851	29,01	581,96
Nb	8,57	2740	5200	26,79	695,01
Mo	9,01	2893	5830	94,18	594,53
Tc	11,5	2470	–	–	–
Ru	12,2	2520	4173	21,77	619,65
Rh	12,5	2233	4000	21,77	531,72
Pd	12,0	1825	3200	17,21	372,63
Ag	10,5	1234	2453	11,26	254,14
Cd	8,65	594	1051	6,41	100,06
In	7,3	428	2270	3,27	226,09
Sn	5,8	505	2533	7,08	409,13
Sb	6,68	903	1653	20,10	195,10
Te	6	723	1260	17,50	113,88
I	4,93	387	457	7,83	21,77
Xe	–	161	165	2,29	12,64
Cs	1,87	303	963	2,18	65,73
Ba	3,5	998	1413	7,66	150,72
La	6,15	1193	3742	11,30	316,52
Hf	11,4	2423	5673	21,81	661,51
Ta	16,6	3273	6273	31,40	753,62
W	19,3	3653	5973	35,31	799,68
Re	20,5	3443	5898	38,02	707,57
Os	22,5	3270	5270	26,80	678,26
Ir	22,4	2683	4800	27,63	636,39
Pt	21,5	2042	4073	21,69	447,99
Au	19,3	1336	3239	12,77	324,48
Hg	–	234	630	2,29	59,03
Tl	11,8	577	1740	4,1868	162,44
Pb	11,3	600	2017	4,77	179,61
Bi	9,78	544	1833	10,93	151,56
Po	9,5	527	1235	–	102,99
At					
Rn	–	202	211	2,67	16,41
Fr					
Ra	5	973	2010	8,37	136,90
Ac	–	1323	3500	14,19	395,90
Ce	6,773	798	3257	12,89	314,01
Pr	6,475	935	3017	11,30	330,75
Nd	7,003	1016	3127	14,61	
Pm	7,2	1168	–		
Sm	7,536	1072	1900	10,88	192,59
Eu	5,245	826	1439	10,47	167,47
Gd	7,886	1312	3000	15,49	301,45
Tb	8,253	1356	2480	16,33	293,8
Dy	8,559	1407	2335	17,17	280,52
Ho	8,78	1470	2720	17,17	280,52
Er	9,045	1522	2510	17,17	293,08
Tm	9,318	1545	1725	18,42	234,46
Yb	6,972	816	1193	9,21	167,47
Lu	9,84	1675	3315	19,26	247,02
Th		2023	(5061)	15,65	
Pa		1840		–	544,28
U		1405	(4200)	19,72	411,98
Np		913	(4000)		
Pu		912,5	(3460)		
Am		1446	(2880)	–	238,23
Cm		1623			
Bk		1259			
Cf					
Es					
Fm					
Md					
No					
Lr					

De-a lungul unei perioade, care cuprinde elementele reprezentative, densitatea metalelor crește ca urmare a scăderii razei atomice concomitent cu creșterea masei atomice. Valorile mici ale densității metalelor alcaline pot fi corelate cu sistemul de cristalizare, adoptat de aceste metale, și anume rețea cubică centrată intern, rețea mai puțin compactă decît cea cubică cu fețe centrate sau hexagonală.

7.11. Temperatura de topire, temperatura de fierbere, căldura molară de topire, căldura molară de vaporizare

Temperatura de topire reprezintă temperatura la care solidul este în echilibru cu lichidul. Temperatura de topire este egală cu temperatura de solidificare. În timpul procesului de topire temperatura de topire rămîne constantă. Energia dată din exterior, folosită la învingerea forțelor de atracție ale particulelor substanței solide, reprezintă *căldura latentă de topire*. Căldura latentă de topire este egală și de semn contrar cu *căldura latentă de solidificare*.

Valorile temperaturilor de topire și a căldurilor latente de topire pot reprezenta un criteriu de apreciere a forțelor care se stabilesc între particulele componente ale substanțelor solide.

Temperatura de fierbere este temperatura la care lichidul este în echilibru cu vaporii săi. Temperatura de fierbere este egală cu temperatura de lichefiere. *Căldura latentă de vaporizare* reprezintă energia dată sistemului necesară învingerii forțelor de atracție dintre particulele lichidului. Căldura de vaporizare este egală și de semn opus cu *căldura latentă de lichefiere*.

Temperatura de fierbere și căldura latentă de vaporizare dau informații asupra forțelor de interacție între particulele în stare lichidă.

Temperaturi de topire înalte sînt de așteptat să apară la substanțele la care legăturile între particulele rețelei sînt covalente sau la rețelele metalice în care numărul electronilor delocalizați este mare. La rețelele moleculare, energia de rețea fiind mică, sînt de așteptat valori scăzute ale temperaturilor de topire. Aceste considerații sînt confirmate de datele experimentale. Astfel elementele care cristalizează în rețele atomice (bor, carbon) au temperaturi de topire ridicate.

La metale se observă o creştere a temperaturii de topire spre mijlocul seriei metalelor tranziţionale, tantalul şi wolframul avînd temperaturile de topire cele mai înalte. Explicaţia constă în aceea că în vecinătatea grupei a VII-a secundară numărul electronilor (*n*-1) *d* disponibili pentru legături devine maxim, deci energia de reţea este mare.

Elementele grupei a VIII-a principală, care formează reţele moleculare monoatomice, au temperaturi de topire foarte scăzute. La fel se comportă şi substanţele care cristalizează în reţele moleculare, cu mase moleculare mici, ca de exemplu hidrogenul, fluorul etc.

O caracteristică demnă de remarcat este diferenţa mare între valorile temperaturilor de topire şi temperaturilor de fierbere la metale comparativ cu nemetalele care cristalizează în reţele moleculare. Această diferenţă de comportare este un indiciu al faptului că legătura metalică se menţine şi în stare lichidă, fiind încă destul de puternică.

Punţile de hidrogen care se pot manifesta în compuşii care conţin hidrogen şi un element puternic electronegativ ca fluor, oxigen, azot, tind să mărească energia de reţea şi, drept urmare, să ducă la o creştere a valorilor temperaturilor de topire şi de fierbere.

Prezentarea modului de variaţie a unor proprietăţi fizice şi chimice ale atomilor individuali şi într-o anumită stare de agregare s-a făcut pentru a releva posibilităţile predictive în ceea ce priveşte comportarea chimică a unor clase de combinaţii prin corelarea tuturor acestor date.

În cele ce urmează se va prezenta, într-o tratare cît mai generală, modul în care sistemul periodic constituie un instrument de cunoaştere a tipului de comportare a unei clase de compuşi.

Am ales drept obiect de studiu clasa oxizilor deoarece oxigenul este elementul cel mai răspîndit în scoarţa terestră, putînd forma combinaţii binare cu majoritatea elementelor. Considerînd numai oxizii (nu peroxizii sau superoxizii) pînă la ora actuală se cunosc aproximativ 180 oxizi.

Atomul de oxigen, $Z = 8$, are configuraţia electronică:

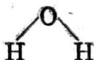


$$1s^2\ 2s^2\ 2p^4$$

Gazul inert care-l succede în sistem este neonul, a cărui configuraţie electronică este $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$.

Drept urmare, atomul de oxigen ar putea forma următoarele tipuri de legături:

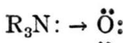
— prin punerea în comun a celor doi electroni neîmperechiați cu doi atomi diferiți poate forma legături covalente simple



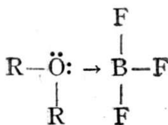
— dacă cei doi electroni neîmperechiați sînt puși în comun cu unul și același atom se formează legături covalente multiple (O=C=O);

— atomul de oxigen poate participa la legături cu orbitali p puri sau cu orbitali hibrizi sp^3;

— prin absorbția unei cuante mici de energie cei doi electroni impari se pot cupla, rămînînd un orbital vacant, în care caz atomul de oxigen poate funcționa ca atom acceptor de electroni, deci ca acid Lewis, ca de exemplu în compușii de tipul:



— în alte cazuri atomul de oxigen poate funcționa ca un donor de electroni, deci ca o bază Lewis:



— în oxizii metalici, în care atomul metalic este slab electronegativ atomul de oxigen poate capta doi electroni, formînd legături preponderent ionice (CaO, BaO).

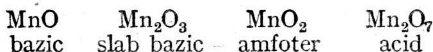
Deci atomul de oxigen poate forma combinații preponderent covalente sau preponderent ionice.

Electronegativitatea atomului de oxigen este mare, cea mai mare după atomul de fluor. Drept urmare, în toți oxizii, cu excepția oxidului de fluor, F_2O, atomul de oxigen are starea de oxidare egală cu —II.

Dacă diferența de electronegativitate între atomul de oxigen și atomul partener în oxid este mică legăturile care se stabilesc sînt preponderent covalente, iar dacă diferența de electronegativitate este mare legăturile au un caracter preponderent ionic. Pentru primul tip de oxizi se așteaptă valori mai scăzute ale temperaturilor de topire și de fierbere.

Pentru elementele care funcționează în diverse **stări de** oxidare, oxizii în stare de oxidare inferioară au caracter preponderent ionic iar în stare de oxidare superioară caracter preponderent covalent.

— în stări de oxidare inferioare oxizii metalici au caracter puternic bazic iar în stări de oxidare superioare caracter acid ca de exemplu:



MnO	Mn_2O_3	MnO_2	Mn_2O_7
bazic	slab bazic	amfoter	acid

În tabelul 7.21 sînt prezentate valorile temperaturilor de topire și a caracterului bazic sau acid al oxizilor elementelor principale. Din tabel reiese modul în care se confirmă proprietățile prezise pe baza poziției oxigenului și al atomului

TABEL 7.21.

H_2O O amf						
Li_2O 2000 b—t	BeO 2820 amf.	B_2O_3 723 a.f. slab	CO_2 —66,5(5atm a.s.	N_2O_5 30 a.t.		
Na_2O 1193 b.t.	MgO 3075 b—s	Al_2O_3 2300 amf.	SiO_2 1710 a.f. slab	P_4O_{10} 422 a—m	SO_3(S) 16,85 a.z.	Cl_2O_7 desc > 00 a.f.t.
K_2O > 763 b.t.	CaO 2860 b.m.	Ga_2O_3 1998 amf. a	GeO_2 1116 amf. a.	As_2O_5 d > 400 a.m.	SeO_3 118 a.t.	
Rb_2O > 840 b.t.	SrO 2730 b.t.	In_2O_3 — amf. —b.	SnO_2 1927 amf. a	Sb_2O_5 desc. amf. a	TeO_3 desc 700 a.s.	I_2O_5 desc 300 a.t.
Cs_2O 763 b.t.	BaO 2196 b.t.	Tl_2O_3 990 b.f. slab	PbO_2 752 amf. a	Bi_2O_5 desc. a.s.		

Proprietăți fizice și chimice ale unor oxizi ai elementelor principale.

partener din oxid în sistemul periodic, poziție care le conferă o anumită configurație electronică de care se corelează proprietățile fizice și chimice ale atomului și ale compușilor în care apare.

Proprietățile fizice legate de structura nucleului atomic sînt *proprietăți aperiodice*, adică variază monoton de la un element la altul.

7.12. **Numărul atomic Z, masa atomică, frecvența radiației K din spectrul de raze X**, ale elementelor sînt proprietăți aperiodice. (vezi capitolul 5)

7.13. **Răspîndirea elementelor în Univers și în scoarța terestră** s-ar părea că este strîns legată de compoziția și stabilitatea nucleelor atomice și de aceea poate fi privită tot ca o proprietate aperiodică a atomilor.

În diagrama din figura 7.22 este redată abundența elementelor chimice în universul explorabil, în funcție de numărul atomic Z. Din examinarea diagramei rezultă că universul

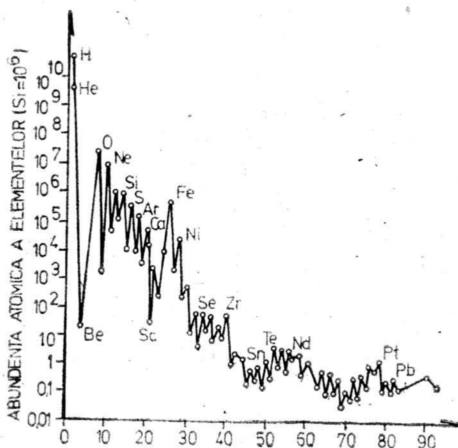


Fig. 7.22. Răspîndirea elementelor în univers.

este alcătuit în proporție de 99% din hidrogen și heliu (în raportul H:He = 3:1), toate celelalte elemente reprezentînd aproximativ 1%.

Pe baza unui număr mare de analize s-a stabilit că dacă se consideră litosfera, pe o adîncime de 16 km, hidrosfera și atmosfera, toate împreună formînd scoarța terestră, aproape 50% din această este constituită din oxigen, 26% din siliciu, 2,35% din aluminiu, fer, calciu, sodiu, potasiu, magneziu, hidrogen, titan, clor și fosfor. Deci numai 12 elemente reprezintă 99,52% din scoarța terestră, alte 12 elemente sînt în proporție de 0,406% iar restul de aproximativ 68 elemente sînt în proporție de numai 0,074% (tabel 7.22).

Din examinarea datelor cuprinse în diagrama din figura 7.22 și în tabelul 7.22 se pot face următoarele remarci:

— unele elemente ca hidrogenul, heliul, neonul care se prezintă în stare gazoasă în condiții normale, nu au fost reținute de cîmpul gravitațional al pămîntului și de aceea abundența lor în scoarța terestră diferă substanțial de cea din univers;

— în scoarța terestră abundența elementelor scade brusc cu creșterea numărului atomic astfel că elementele cu număr atomic mai mare de 28 sînt puțin răspîndite;

TABEL 7.22

RASPÎNDIREA ELEMENTELOR ÎN SCOARȚA TERESTRĂ

Oxigen	49,00		Carbon	0,087	
Siliciu	26,23		Mangan	0,080	
Aluminiu	7,70		Sulf	0,048	
Fer	4,70		Azot	0,030	
Calciu	3,38		Rubidiu	0,029	
Sodiu	2,63	99,520 %	Fluor	0,028	0,406 %
Potasiu	2,41		Bariu	0,026	
Magneziu	1,90		Zirconiu	0,021	
Hidrogen	0,88		Crom	0,019	
Titan	0,41		Nichel	0,010	
Clor	0,19		Strontiu	0,014	
Fosfor	0,09		Vanadiu	0,014	

Restul de 68 elemente 0,074 %

— răspîndirea elementelor cu număr de ordine par este cu mult mai mare (86%) decît a celor cu număr de ordine impar (regula lui Oddo). Totodată elementele cu număr de ordine par au mai mulți izotopi comparativ cu cele cu număr de ordine impar. Aceasta se poate observa ușor din tabelul 7.23. în care este prezentată abundența și compoziția izotopică a elementelor lantanoide;

TABEL 7.23.

Simbol	Sarcina nucleară Z	Abundența relativă %	Nr. izotopilor naturali
La	57	7	2
Ce	58	31	4
Pr	59	5	1
Nd	60	18	7* (radioactiv)
Pm	61	—	—
Sm	62	7	7* (radioactiv)
Eu	63	0,2	2
Gd	64	7	7
Tb	65	1	1
Dy	66	7	7
Ho	67	1	1
Er	68	6	6
Tm	69	1	1
Yb	70	7	7
Lu	71	1,5	2 (1 radioactiv)

Abundența și compoziția izotopică a elementelor lantanoide.

— dintre elementele cu număr de ordine par, cele care conțin un *număr „magic" de protoni* sau *neutroni* (vezi capitolul 8) conferă o stabilitate mai mare nucleelor și de aceea aceste nuclee sînt mai răspîndite: $^{4}_{2}He$ (2*p*, 2*n*), $^{16}_{8}O$(8*p*, 8*n*);

— pentru elementele care prezintă mai mulți izotopi, izotopul care conține un număr par de neutroni este mai răspîndit. Astfel $^{39}_{19}K$ (19*p*, 20*n*) este mai răspîndit decît $^{40}_{19}K$ (19*p*, 21 *n*). Singurele excepții sînt $^{9}_{4}Be$ (4*p*, 5*n*) și ^{14}N (7*p*, 7*n*) care deși au un număr impar de neutroni, sînt mai abundente decît izotopii corespunzători care conțin un număr par de neutroni.

Abundența relativă a elementelor depinde de mai mulți factori dintre care importanța cea mai mare o are probabilitatea de formare a elementelor și stabilitatea relativă a diferiților izotopi. Astfel nucleele care conțin un număr par de neutroni au o tendință mai mică de a capta neutroni decît cele cu număr impar de neutroni. Proporția ultimelor, prin absorbția neutronilor, s-a micșorat în decursul timpului și de aceea elementele cu număr impar de neutroni sînt mai puțin răspîndite.

Elementele cu numere atomice mari sînt foarte puțin răspîndite ca urmare a procesului de dezintegrare α sau a fisiunii nucleare spontane.

„Numele de Mendeleeviu dat elementului 101 a fost sugerat de recunoașterea rolului de pionier al marelui chimist rus D.I. Mendeleev, care a utilizat sistemul periodic al elementelor pentru a prezice proprietățile chimice ale elementelor nedescoperite, un principiu care a fost cheia descoperirii ultimelor șapte elemente transuraniene".

Glenn Seaborg, 1958

8. LIMITELE SISTEMULUI PERIODIC ȘI PREZICEREA PROPRIETĂȚILOR ELEMENTELOR SUPERGRELE

Care este limita sistemului periodic? Aceasta este întrebarea la care caută să răspundă, prin calcule teoretice și cercetări experimentale intense, oamenii de știință din întreaga lume care lucrează în domeniul fizicii nucleare, și al chimiei.

Pînă în anul 1940, s-au identificat în natură, în scoarța terestră, toate elementele chimice cu numărul de ordine de la 1 la 92, cel puțin în urme, cu excepția elementelor cu numerele de ordine 43 (tehnețiu) și 61 (prometiu). Faptul că din scoarța terestră lipsesc elemente cu numere de ordine mai mari ca ale uraniului nu înseamnă că uraniul este ultimul element al sistemului periodic. Absența acestor elemente din scoarța terestră își găsește explicația în modificările profunde care au loc în nucleele atomice. Astfel din examinarea nuclizilor cunoscuți s-a observat că cu creșterea numărului de ordine, stabilitatea nuclizilor (apreciată din valoarea timpilor de înjumătățire) scade mult, fapt datorat în special proceselor de dezintegrare α și a fisiunii spontane (vezi capitolul 5). Azi, se admite că pentru elementele de la $Z = 1$ la $Z = 92$ pentru care se cunosc aproximativ 330 izotopi naturali, sînt stabile 264 specii nucleare, timpul de înjumătățire al izotopilor radioactivi naturali nedepășind 10^9 ani.

Din examinarea diagramei din figura 8.1, în care este prezentată variația timpului de înjumătățire cu numărul de ordine, se poate presupune că elementele cu numere de ordine mai mari de 92, avînd timpi de înjumătățire inferiori vîrstei pămîntului, deși au existat probabil pe pămînt, la începutul

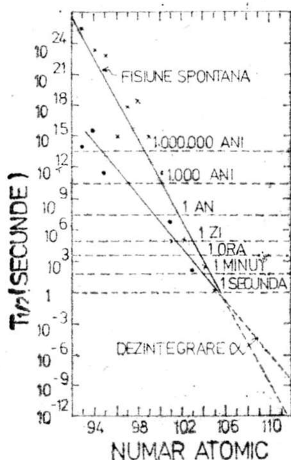


Fig. 8.1. Timpii de înjumătățire ale elementelor transuraniene, pentru fisiunea spontană și dezintegrarea α^-, funcție de Z.

formării acestuia, au dispărut în timp, fiind recreate apoi prin ingeniozitatea omului.

Studii teoretice indică probabilitatea formării actuale a acestora în supernove. Totodată se prevede că, datorită proceselor de dezintegrare radioactivă, unele dintre aceste elemente să se formeze și în prezent în scoarța terestră, de aceea cercetări experimentale sînt îndreptate în scopul identificării lor în aceste condiții.

Efortul oamenilor de a transforma un element în altul datează din cele mai vechi timpuri. Dar era sintezei artificiale a elementelor chimice a fost deschisă de către Ernest Rutherford (1871—1937). În anul 1929, pe atunci director al laboratorului Cavendish de la Cambridge, acesta efectuează experiențe de bombardare a atomilor de azot cu particule α, în urma cărora obține atomi de oxigen.

Primele încercări de a obține elemente artificiale, noi, cu numere de ordine mai mari ca ale uraniului, denumite ele-

mente transuraniene, aparțin grupului de cercetători de la Roma condus de Enrico Fermi și Emilio Segrè.

Aceștia, scurt timp după descoperirea neutronului, au bombardat atomi de uraniu cu neutroni lenți, obținînd diverși produși radioactivi (1934). Ulterior s-a constatat că produșii obținuți reprezintă izotopi ai elementelor cunoscute, obținuți printr-un nou proces nuclear și anume de fisiune a uraniului. De acest proces, descoperit de O. Hahn și Strassmann (1938) se leagă totuși obținerea primului element transuranian, (neptuniu) stabilindu-se și principiile de bază în obținerea unui nou element.

Pentru sinteza unui nou element trebuie să se utilizeze drept nucleu țintă unele din elementele chimice existente în natură sau unele din cele sintetizate pe cale artificială.

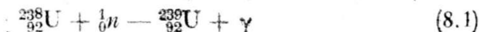
Aceste nuclee țintă sînt supuse unui bombardament cu diverse proiectile.

Într-o primă etapă au fost utilizate drept proiectile neutroni. Această strategie era motivată de faptul că neutronii sînt neutri din punct de vedere electric și pot pătrunde cu ușurință în nucleele țintă. Captura neutronilor nu afectează numărul de protoni din nucleul țintă, ci duce la formarea unui nou izotop al nucleului țintă. Stabilitatea nucleului țintă este însă perturbată prin captura neutronilor; stabilizarea nucleului noului izotop se va putea realiza prin transformarea unui neutron într-un proton, conform schemei:

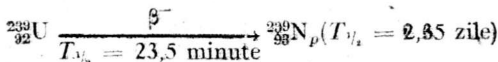
$$n \rightleftharpoons p^+ + e^- + \bar{\nu}$$

și expulzarea electronului, adică a particulei β^-, de energie cinetică mare, ducînd în final la creșterea sarcinii nucleare cu o unitate.

Metoda iradierii cu neutroni a uraniului a condus la sinteza primului element artificial, cu $Z = 93$, neptuniul. Aceasta a fost realizată în 1940, de către doi cercetători de la Universitatea Berkeley (S.U.A.) prin procesul de capturare a neutronilor, urmat de dezintegrări β^-, conform schemei:

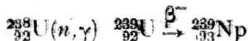


$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}U + \gamma \qquad (8.1)$$



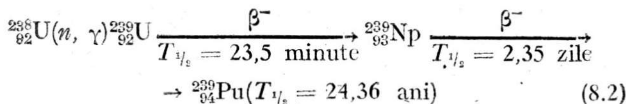
$$^{239}_{92}U \xrightarrow[T_{1/2} = 23,5 \text{ minute}]{\beta^-} ^{239}_{93}Np \; (T_{1/2} = 2,35 \text{ zile})$$

Aceste procese pot fi scrise și într-o formă prescurtată:

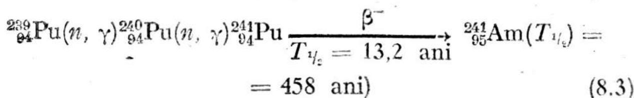


$$^{238}_{92}U(n,\gamma)\ ^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta^-} ^{239}_{93}Np$$

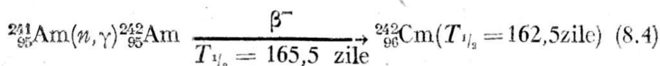
În același mod, adică prin capturări succesive de neutroni, urmate de dezintegrări β^- pot fi obținuți izotopi ai elementelor pînă la $Z = 100$, utilizînd drept nuclee ținte și alte elemente transuraniene, cu condiția ca să se dispună de acestea în cantități utilizabile:



$$^{238}_{92}U(n, \gamma)^{239}_{92}U \xrightarrow[T_{1/2} = 23,5 \text{ minute}]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[T_{1/2} = 2,35 \text{ zile}]{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu(T_{1/2} = 24,36 \text{ ani}) \quad (8.2)$$



$$^{239}_{94}Pu(n, \gamma)^{240}_{94}Pu(n, \gamma)^{241}_{94}Pu \xrightarrow[T_{1/2} = 13,2 \text{ ani}]{\beta^-} {}^{241}_{95}Am(T_{1/2} = 458 \text{ ani}) \quad (8.3)$$



$$^{241}_{95}Am(n,\gamma)^{242}_{95}Am \xrightarrow[T_{1/2} = 165,5 \text{ zile}]{\beta^-} {}^{242}_{96}Cm(T_{1/2} = 162,5 \text{zile}) \quad (8.4)$$

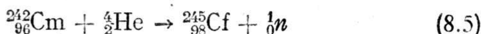
Recordul acestei metode constă în obținerea elementului fermiu, $Z = 100$ ($^{255}_{100}Fm$) din plutoniu ($^{239}_{94}Pu$) prin 16 capturări succesive de neutroni și 6 dezintegrări β^-.

Asemenea sinteze au loc în interiorul reactoarelor nucleare dar se pot produce și în timpul exploziilor nucleare. În acest ultim caz, deși neutronii bombardează nucleele-țintă un timp extrem de scurt, fluxul de neutroni este foarte intens, ceea ce face posibilă capturarea succesivă a unui număr foarte mare de neutroni. Astfel, după G. Seaborg, $^{238}_{92}U^-$, în mai puțin de o milionime de secundă, ar putea captura succesiv 38 de neutroni, formînd $^{276}_{92}U$. Acesta, prin 14 dezintegrări β^-, ar duce în final la $Z = 106$. Captura neutronilor furnizați prin explozie nucleară prezintă avantajul că ar conduce la izotopi care au exces de neutroni față de cei obținuți în reactoarele nucleare. Cum există motive teoretice să se creadă că acești izotopi vor avea timpi de înjumătățire mai mari, înseamnă că, din acest punct de vedere, exploziile nucleare pot oferi noi surprize în sinteza elementelor artificiale.

Ulterior, drept proiectile au fost utilizate nuclee ale elementelor ușoare: protoni, deuteroni, helioni, nuclee de carbon, azot, oxigen, bor. În acest caz, atît nucleele-țintă cît și nucleele-proiectil au sarcină electrică pozitivă și drept urmare între parteneri se manifestă forțe de repulsie puternice. Pentru ca nucleele-proiectil să poată penetra în nucleele-țintă învingînd bariera coulombiană datorită repulsiei dintre parteneri, nucleele-proiectil trebuie să aibă o energie cinetică

suficient de mare, energie pe care o obțin în acceleratoarele de particule (ciclotroane, acceleratori liniari etc.). Între nucleul-țintă și proiectilul care a penetrat în nucleul-țintă, se stabilesc forțe nucleare, cu formarea unui nucleu compus, care corespunde unui nou element. Nucleul compus posedă o energie de excitare care trebuie să se disipeze pentru a stabiliza noul nucleu. În cazul cel mai fericit, pentru obținerea noului element, acest surplus de energie se disipează prin emisie de radiații γ.

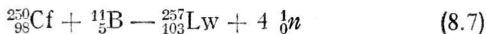
Această metodă a stat la baza obținerii unor noi izotopi ai elementelor transuraniene, începînd cu elementul 98, californiu:



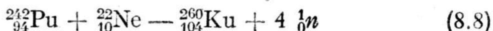
$$^{242}_{96}Cm + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{245}_{98}Cf + ^{1}_{0}n \qquad (8.5)$$



$$^{244}_{96}Cm + ^{13}_{6}C \rightarrow ^{253}_{102}No + 4\,^{1}_{0}n \qquad (8.6)$$

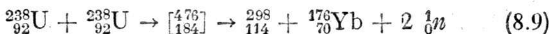


$$^{250}_{98}Cf + ^{11}_{5}B \text{ — } ^{257}_{103}Lw + 4\,^{1}_{0}n \qquad (8.7)$$



$$^{242}_{94}Pu + ^{22}_{10}Ne \text{ — } ^{260}_{104}Ku + 4\,^{1}_{0}n \qquad (8.8)$$

Prin utilizarea ionilor foarte grei drept proiectile se speră să se deschidă o nouă cale de sinteză a elementelor artificiale, constînd în formarea unui nucleu intermediar care s-ar putea scinda, unul din produși fiind un nou element. O reacție posibilă ar putea fi:



$$^{238}_{92}U + ^{238}_{92}U \rightarrow \left[^{476}_{184}\right] \rightarrow ^{298}_{114} + ^{176}_{70}Yb + 2\,^{1}_{0}n \qquad (8.9)$$

În R.F.G., la Darmstadt, pentru prima oară în lume, Günter Herrmann și colaboratorii au folosit drept proiectile nuclee de uraniu, ținta fiind tot nuclee de uraniu. Rezultatele obținute sînt negative însă pînă la ora actuală, indicînd dificultățile mari care se întîlnesc în sinteza elementelor cu numere de ordine și mai mari, a așa numitelor elemente supergrele.

Pînă la ora actuală au fost sintetizate prin tehnicile indicate mai sus 106 elemente*.

Din micșorarea rapidă a timpilor de înjumătățire cu creșterea numărului de ordine s-ar părea însă să ne apropiem de o limită a sistemului periodic, limită care ar fi atinsă în momentul în care timpii de înjumătățire ai izotopilor vor deveni

*Diverși cercetători au anunțat sinteza unor elemente cu $Z > 106$, dar ultimul element omologat de IUPAC pînă la ora actuală este elementul cu numărul de ordine $Z = 106$.

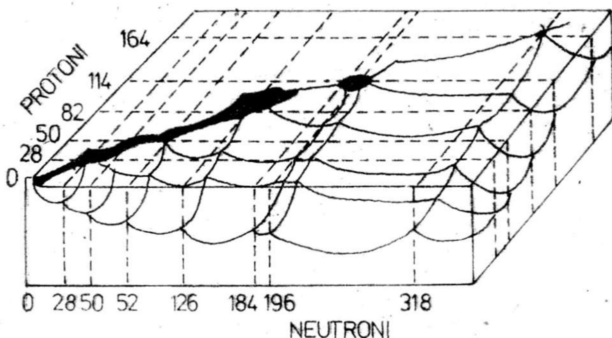
atît de mici încît dezintegrarea lor ar avea loc aproape concomitent cu formarea lor.

Pentru a vedea dacă această afirmație este justă să vedem care este părerea fizicienilor atomiști asupra stabilității nuclizilor.

Din examinarea nuclizilor cunoscuți s-a constatat că stabilitatea lor depinde de compoziția nucleonică. S-a observat că anumite configurații nucleonice, conferă o stabilitate mai mare nuclidului respectiv. Aceste configurații stabile corespund nucleelor cu un număr de neutroni, *n*, egal cu: 2, 8, 20, 28, 50, 82 și 126 și cu un număr de protoni egal cu: 2, 8, 20, 28, 50, 82. Drept urmare aceste numere de neutroni și protoni au fost denumite *numere magice*. Nucleele care conțin un număr magic atît de protoni cît și de neutroni ca de exemplu $^{48}_{20}Ca$ se numesc *nuclee dublu magice*. Stabilitatea mare a nucleelor care conțin numere magice de protoni și/sau de neutroni pledează pentru existența unor straturi închise, stabile, în interiorul nucleului, susținînd un model nuclear stratificat, asemănător structurii învelișului electronic.

Primele calcule teoretice (1955—1961) făcute pe baza modelului stratificat al nucleului au adus la concluzia că numărul magic protonic următor după 82 ar fi $Z = 126$, prin analogie cu numărul magic neutronic. Acest element fiind așa de departe plasat în sistemul periodic, greu de ajuns la el, prin reacțiile nucleare utilizate în acel moment, problema obținerii elementelor cu numere de ordine așa de mari, nu s-a bucurat de prea mare atenție. Situația se modifică în anul 1966 cînd Meldner și Röper prezic că următorul număr magic protonic va fi $Z = 114$ și cînd Myers și Swiatecki estimează că stabilitatea la fisiune a acestui nucleu este comparabilă sau chiar mai mare decît a multor nuclee grele. Deci se presupune că efectul de stabilizare al următoarei configurații dublu magice ($Z = 114$, $N = 184$) este destul de mare pentru a contracara efectul de scădere a timpului de înjumătățire ca urmare a dezintegrării α sau a fisiunii spontane. Calcule ulterioare ar indica un alt număr magic protonic la $Z = 164$.

Aceste preziceri sînt prezentate schematic în diagramele din figura 8.2.a, b utilizînd o tehnică asemănătoare cu cea a figurării curbelor de nivel în reprezentările topografice. Peninsula lungă care apare în fig. 8.2. corespunde domeniului de nuclee cunoscut. Insula care apare pentru nucleele în jur



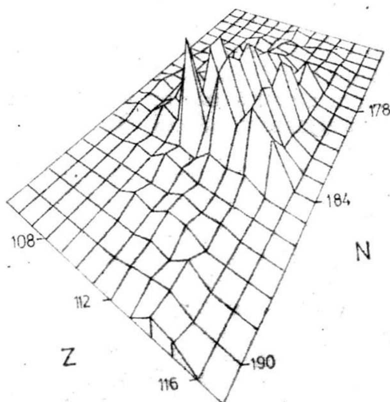


Fig. 8.2. Reprezentarea schematică a stabilității nucleelor, funcție de numărul de protoni și neutroni.

de Z = 114, N = 18, se numește *insula de stabilitate*. Aceasta se află într-o mare de instabilitate.
Domeniile magice din peninsulă sînt prezentate ca munte sau creste.

Problema care se pune în continuare este de a ajunge la prima insulă de stabilitate și de a obține în continuare și alte elemente supergrele.

La ora actuală obținerea acestora se izbește de numeroase dificultăți.

Un factor important care îngreunează obținerea elementelor supergrele este acela că trebuie folosite, drept nuclee-țintă, nuclee din ce în ce mai grele. Momentan nu se poate dispune însă de nuclee-țintă cu numere atomice mai mari de 96, deoarece începînd cu $Z = 97$, izotopii acestora au timpi de înjumătățire atît de mici încît nu pare posibilă producerea lor în cantitățile necesare.

Un alt impas care trebuie depășit constă în realizarea acceleratoarelor foarte puternice, necesare în accelerarea unor nuclee-proiectil din ce în ce mai grele. Admițînd că nucleele proiectil pot atinge energiile cerute, calculele teoretice indică o probabilitate foarte mică pentru ca proiectilele să atingă nuclee țintă. Iar în majoritatea cazurilor cînd proiectilul va izbi nucleul-țintă se formează un nucleu de fuziune cu energie de excitare foarte mare. Acest nucleu excitat se poate dezexcita în diverse moduri:

— prin evaporare de neutroni (reacțiile 8.5 — 8.8) care micșorează masa atomică dar nu modifică numărul atomic. Acest tip de dezexcitare este de dorit în sinteza unui nou element;

— prin fisiune. Posibilitatea de fisiune a unui nucleu greu este însă mult mai ridicată decît probabilitatea de emisie a neutronilor sau de dezexcitare γ.

Din cele expuse rezultă că o problemă importantă în obținerea elementelor supergrele constă în combinarea propice a nucleelor-țintă și a nucleelor-proiectil astfel încît nucleul compus să aibă o energie de excitare minimă pentru ca la rîndul ei probabilitatea de fisiune să fie minimă. În tabelul 8.1. sînt prezentate unele din aceste combinații nuclee-țintă,

TABELUL 8.1.

Reacția	Nucleul compus
$^{208}_{82}Pb + ^{84}_{36}\mathrm{Kr}$	$^{292}/118/$
$^{232}_{90}Th + ^{48}_{20}\mathrm{Ca}$	$^{280}/110/$
$^{232}_{90}Th + ^{76}_{32}\mathrm{Ge}$	$^{308}/112/$
$^{231}_{46}Pd + ^{48}_{20}\mathrm{Ca}$	$^{279}/111/$
$^{238}_{92}U + ^{48}_{20}\mathrm{Ca}$	$^{286}/112/$
$^{238}_{92}U + ^{40}_{18}\mathrm{Ar}$	$^{278}/110/$
$^{242}_{94}Pu + ^{48}_{20}\mathrm{Ca}$	$^{290}/114/$
$^{243}_{95}Am + ^{48}_{20}\mathrm{Ca}$	$^{291}/115/$

nuclee-proiectil considerate a fi cele mai favorabile în sinteza noilor elemente. Se observă că drept nucleu proiectil des indicat în literatura de specialitate este ${}^{48}_{20}Ca$ (20 p, 28 n). Un avantaj deosebit al utilizării ionilor ${}^{48}_{20}Ca$ drept proiectile se consideră a fi energia de legătură relativ mare a acestui nucleu dublu magic care ar duce la un nucleu compus cu energie de excitare minimă. Combinarea nucleelor țintă ale ${}^{248}_{98}Cm$ cu nuclee de ${}^{48}_{20}Ca$ drept proiectile a fost indicată de Swiatecki în anul 1967 și aceasta se crede în continuare a fi reacția cea mai promițătoare în obținerea elementelor supergrele prin fisiune.

Unele din cuplurile nucleu-țintă, nucleu-proiectil, indicate în tabelul 8.1. au fost verificate experimental, dar în fiecare caz rezultatele au fost negative.

Dacă la toate aceste dificultăți se adaugă radioactivitatea mare a nucleului țintă ne putem face o imagine clară a greutăților care trebuie rezolvate în obținerea elementelor chimice cu numere de ordine din ce în ce mai mari.

Azi, la 42 de ani de la sinteza primului element artificial nou, s-au mai sintetizat aproape 200 de izotopi artificiali ai elementelor chimice de la $Z = 92$ la $Z = 106$, iar perspectiva sintezei unor noi elemente nu pare a fi deloc epuizată. În baza unor calcule teoretice sînt speranțe mari de a obține ușor noi elemente după ce se va depăși domeniul de instabilitate din jurul elementului 106. Tentativa de a obține aceste nuclee supergrele preocupă pe cercetătorii din multe laboratoare de chimie nucleară din lume.

O altă problemă dificilă este problema separării elementului nou format. Dificultatea constă în faptul că trebuie separate cantități microscopice de substanțe cu proprietăți fizico-chimice asemănătoare.

Cea de a treia problemă importantă în studiul elementelor artificiale este identificarea elementului nou sintetizat. Dat fiind faptul că cu creșterea numărului de ordine timpii de înjumătățire ai izotopilor scad rapid, identificarea lor chimică este dificilă de realizat. De aceea demonstrarea sintezei unui nou element chimic se dovedește a fi deosebit de grea pentru cercetători. Identificarea este îngreunată și de faptul că randamentul în noul element este extrem de mic. Dacă în cazul elementului cu $Z = 101$ se obține un atom per experiment, pentru elementele mai grele se prevede un randament de o zecime de atom per experiment, adică la zece experimente se obține un singur atom.

Cu toate că aceste ultime elemente ale sistemului periodic s-au obținut în cantități infime, ele au fost separate, identificate și caracterizate. Identificarea fiecărui atom (one atom by atom) constituie o performanță remarcabilă a științei moderne.

Pentru identificarea elementului 101 (mendeleeviu), primul element sintetizat și identificat atom cu atom (one atom at time) s-a utilizat o tehnică nouă numită *metoda de recul*. Instalația folosită funcționează pe principiul că ionii de heliu ai fasciculului incident pătrund în nucleele țintă care sînt depuse pe suprafața unei foițe de aur folosită drept suport. Sub șocul ionilor incidenți, nucleele noului element sînt proiectate pe o foiță detectoare, prevăzută cu contori α (fig. 8.3.). Identificarea se face pe baza numărului de particule α înregistrat, provenit din dezexcitarea nucleului obținut.

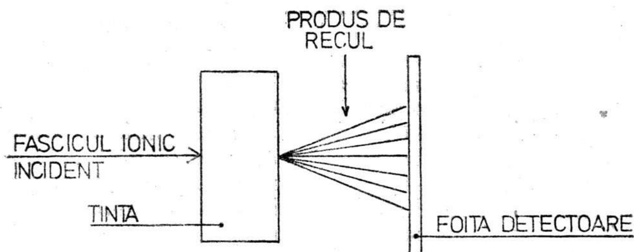


Fig. 8.3. Principiul de funcționare al instalației pentru obținerea mendeleeviului.

Pentru identificarea elementului 102 (1957), J. Milsted, A. Ghiorso și G. Seaborg au elaborat o metodă mai perfecționată, și anume *metoda dublului recul*. (fig. 8.4). Această metodă include identificarea *izotopului „fiu"* combinînd date de dezintegrare α cu cele obținute din fisiunea spontană. Studiul fisiunii spontane reprezintă o cale extrem de sensibilă în identificarea elementelor supergrele. Calculele teoretice prezic că pentru aceste elemente numărul mediu de neutroni per fisiune poate fi aproximativ de 10, cu mult mai mare decît pentru elementele grele pentru care s-au determinat 2—3 neutroni per fisiune.

O primă etapă în aprecierea proprietăților fizice și chimice ale elementelor supergrele, a căror cunoaștere este necesară în

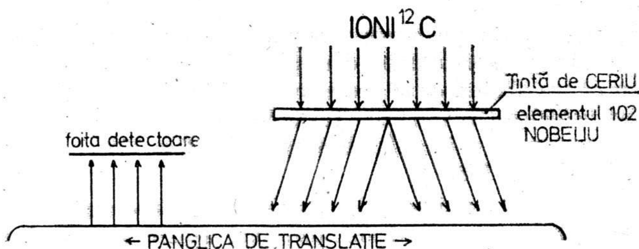


Fig. 8.4. Schema de principiu pentru obținerea nobeliului.

identificarea și separarea lor, constă în prezicerea configurației lor electronice.

Aprecieri asupra ordinei de completare a nivelelor electronice ale atomilor elementelor supergrele în stare fundamentală se fac fie pe baza unor reguli empirice (vezi capitolul 6) utilizate și în domeniul elementelor cunoscute, fie prin calcule.

Deoarece studiile experimentale susțin aceste reguli empirice în aproape toate configurațiile atomilor în stare fundamentală, acestea au fost utilizate de Goldanskii și Seaborg în prezicerea configurației electronice a elementelor supergrele. În tabelul 8.2. este prezentată una din

TABEL 8.2.

Prezicerile configurației electronice ale elementelor cu $z = 121 - 127$ și $159 - 168$ (Numerele cuantice principale pentru stările energetice $5g$, $6f$, $7d$, $8s$, nu mai sînt scrise)

Element	Taube	Goldanskii	Seaborg	Ciaikorskii
121	ds^2	gs^2	ds^2	ds^2
122	fds^2	g^2s^2	g^2s^2	d^2s^2
123	$gfds^2$	g^3s^2	g^3s^2	d^3s^2
124	g^2fds^2	g^4s^2	g^4s^2	$f^2d^2s^2$
125	g^3fds^2	g^5s^2	g^5s^2	$g^2f^2ds^2$
126	g^4fds^2	g^6s^2	g^6s^2	$g^3f^3ds^3$
127	g^5fds^2	g^7s^2	g^7s^2	$g^5d^2s^2$
159	d^7s^2	d^7s^2		d^7s^2
160	d^8s^2	d^8s^2		d^9s^1
161	d^9s^2	d^9s^2		$d^{10}s^1$
162	$d^{10}s^2$	$d^{10}s^2$		$d^{10}s^2$
163—168	$8\ s^2\ 8\ p^n (n = 1 - 6)$			

schemele bazate pe aceste reguli date de Goldanskii şi G. Seaborg. Deoarece în domeniul elementelor cunoscute apar cîteva abateri de la aceste reguli, în seria lantanoidelor şi actinoidelor, Ciaikorskii şi Taube încearcă să prezică aceste abateri care ar apărea la elementele cu $Z = 121 - 127$ şi la $Z = 159 - 168$.

Prezicerile referitoare la configuraţiile electronice ale elementelor supergrele devin mult mai demne de încredere din calculele teoretice, prin utilizarea calculatoarelor de viteză mare. Aceste calcule realizate în S.U.A. în laboratoarele de la Los Alamos de către J.B. Mann, J. Waber, în R.F.G., la Universitatea din Frankfurt, de către B. Fricke, W. Greiner şi alţii permit întocmirea sistemului periodic, prezentat în tabelul 8.3. Din compararea datelor obţinute din calculele empirice şi cele teoretice se observă că apar unele mici diferenţe, nesemnificative în acest moment.

Problema limitei superioare a sistemului periodic privită din punct de vedere al posibilităţii de a o asocia cu anumite constante determinabile experimental (de exemplu din studiul spectrelor) a fost recent examinată la al XVI-lea Congres de Istoria Ştiinţei (Bucureşti 26.VIII. — 3.IX.1981).

Astfel, din comunicarea cercetătoarei sovietice T.V. Romanovskaia, a reieşit că necesitatea limitării superioare a siste-

Tabelul periodic

	ns^{1-2}																						
n=1	1 H																						
n=2	3 Li	4 Be																					
n=3	11 Na	12 Mg	nd^1																				
n=4	19 K	20 Ca	21 Sc																				
n=5	37 Rb	38 Sr	39 Y																				
n=6	55 Cs	56 Ba	57 La																			58 Ce	59 Pr
n=7	87 Fr	88 Ra	89 Ac									(n-3)g										90 Th	91 Pa
n=8	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141

mului periodic a fost privită de către S. Roseland (1923) ca o consecință clară a modelului lui A. Sommerfeld, lucru neobservat de la început de însuși A. Sommerfeld.

Pentru viteza electronului pe orbită conform acestui model se obținea expresia:

$$v = \frac{2\pi e^2 Z}{nh} \qquad (8,10)$$

pentru $Z = 1$, $n = 1$ rezultă:

$$v = \frac{2\pi e^2}{h}$$

Împărțind cu viteza luminii c (o viteză limită în Universul nostru) se obține expresia constantei α, numită și constanta de structură fină:

$$\frac{v}{c} = \alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} \simeq \frac{1}{137} \qquad (8,11)$$

Rezultă că $Z < \frac{1}{\alpha} = 137 \qquad (8,12)$

Deoarece în conformitate cu modelul Bohr — Sommerfeld viteza de mișcare a electronului în atom atinge fracțiuni

Tabel 8.3

al elementelor pînă la z = 168

$(n-2) f$ $(n-1) d^{2-10}$ np^{1-5}

																										2 He
																					5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 N
																					13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 A
												22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
												40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 X
60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 R
92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 RfKu	105 Ha	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168

importante din viteza luminii se justifică introducerea de către A. Sommerfeld a corecției de relativitate pentru descrierea energiei ionului hidrogenoid:

$$E = -\frac{RchZ^2}{n^2} - \frac{RchZ^4}{n^3}\alpha^2\left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4}n\right) \quad (8.13)$$

unde k este un număr întreg, pozitiv ce ia valori $\geqslant 1$ iar celelalte notații sînt cunoscute ca semnificație.

Ulterior P.A. Dirac a regăsit în cadrul mecanicii cuantice relativiste (considerînd că nucleul hidrogenoidului este punctual) ecuația lui A. Sommerfeld și precizarea limitei superioare a lui Z după valoarea constantei de structură fină a intrat în aproape toate formulele fizicii atomice.

În 1945, ecuația lui Dirac a fost rezolvată de către doi cercetători sovietici I.I. Pomeranciuk și I.A. Smorondiski, pentru a descrie spectrul atomului hidrogenoid, cu un nucleu de rază finită.

Acești cercetători au arătat că un astfel de model cuprinde cazul particular $Z = 137$ dar necesită introducerea noțiunii de Z critic. Pentru Z critic de $\simeq 200$ energia electronilor pe stratul K ($n = 1$) al atomului atinge mărimea limită (mc^2) și iese din regiunea spectrului discret.

În 1969, pe baza calculelor efectuate cu mașini electronice de mare capacitate, cercetătorii americani V. Paper și V. Gramer stabilesc pentru Z critic valoarea 169. Deci, din punct de vedere al existenței structurii electronice valorile lui Z pot să iasă din ramele, azi cunoscute, ale sistemului periodic.

Viitorul ne va oferi, cu siguranță, răspunsul la aceste probleme.

Trebuie specificat însă că extrapolarea metodelor de calcul utilizate în domeniul elementelor cunoscute la elementele supergrele este speculativă și momentan poate fi privită cu multă rezervă.

Stabilirea configurației electronice a noilor elemente în stare fundamentală se dovedește a fi foarte importantă deoarece, după cum a rezultat din cele prezentate în capitolele

anterioare, proprietățile periodice fizice și chimice ale elementelor depind de configurația lor electronică.

Diverse metode de calcul, obținute prin combinarea unor metode tradiționale, utilizînd calculatoare moderne de înaltă capacitate, au permis evaluarea unor mărimi ca rază atomică, ionică, energie de ionizare. Variația acestor mărimi este prezentată în diagramele din figurile 8.5. și 8.6. Deși aceste date pot fi privite ca fiind destul de relative, ele servesc, deocamdată, drept ghid în studiul acestor elemente.

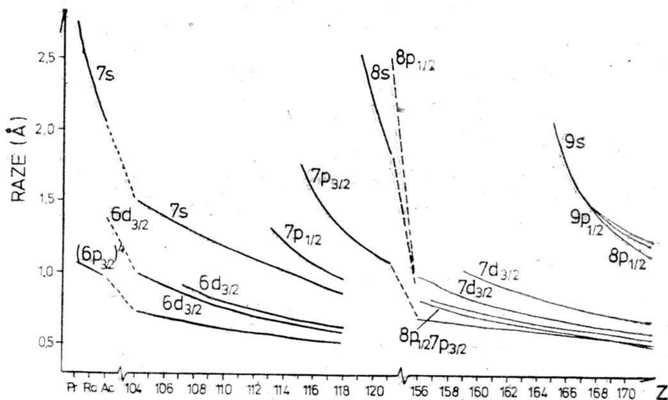


Fig. 8.5. Razele atomice pentru elementele $Z = 104 - 121$ și $156 - 172$.

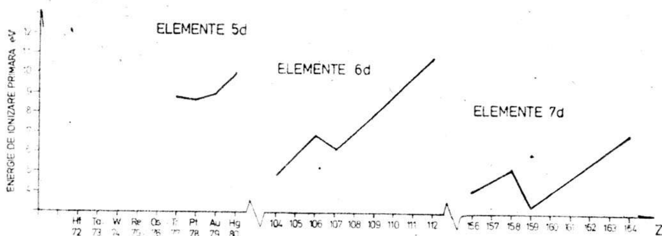


Fig. 8.6. Energiile de ionizare primare pentru elementele **5*d*, 6*d*** și **7*d***.

Unele din proprietățile fizico-chimice prezise pentru elementele supergrele, în baza unor calcule mai mult sau mai puțin empirice, sînt prezentate în tabelul 8.4.

Evident că prezicerile proprietăților fizice și comportării chimice ale elementelor supergrele, prezentate în tabelul de mai sus, pot fi considerate numai ca un punct de plecare în studiul chimic al elementelor din acest domeniu. Oamenii de știință cred totuși că aceste preziceri nu sînt prea departe de transpunerea în realitate, cel puțin, pentru elementele pînă la $Z = 120$. Rolul chimiștilor va fi acela de a căuta noi căi de studiu a proprietăților izotopilor cu viață scurtă.

Poate că valoarea predictivă a legii periodicității apare pregnant tocmai în acest domeniu al studiului elementelor supergrele.

Importanța acestei legi se manifestă în două sensuri. În primul rînd, verificarea experimentală a proprietăților fizice și chimice precise, pentru elementele supergrele, prin extrapolarea proprietăților fizice și chimice ale elementelor cunoscute va reprezenta o nouă confirmare a acestei legități.

În al doilea rînd, trebuie subliniată marea încredere a oamenilor de știință în această lege. Această încredere se manifestă prin numeroasele tehnici experimentale de lucru, necesare în separarea, identificarea și studiul proprietăților elementelor supergrele concepute și realizate pe baza poziției acestora în sistemul periodic.

Cu siguranță că acest domeniu nou, atît de atractiv, va adăuga fenomene noi și variate cunoștințelor noastre actuale.

TABEL 8.4

PROPRIETATILE FIZICE SI CHIMICE PREZISE PENTRU ELEMENTELE CU Z = 113–120

	ELEMENT	u.m.	113	114	115	116	117	118	119	
1	GRUPA		III	IV	V	VI	halogeni	gazenobile	alcalii	alcaline pamintoase
2	STARE DE OXIDARE STABILA		1,3	2	1,3	2,4				
3	ENERGIA PRIMARA DE IONIZARE	(eV)	7,4	8,5	5,5	7,5				
4	POTENTIAL STANDARD DE ELECTROD	(eV)	(0→1) +0,6	(0→2) +0,9	(0→1) +1,5	—	(-1→0) +0,25	—	(0→1) +2,9	(0→2) —
5	RAZA ATOMICA	Å	—	—	2,0	—	—	—	2,4	2,0
6	RAZA IONICA	Å	(+1) 1,4	(+2) 1,2	(+1) 1,5	—	—	—	(+1) 1,8	(+2) 1,6
7	RAZA METALICA	Å	1,7	1,8	1,87	1,83	—	—	2,4	2,0
8	DENSITATE	g/cm^3	16	14	13,5	12,9	—	—	3	7
9	TEMPERATURA DE TOPIRE	°C	430	67	400	—	350-550	-15	0-30	680
10	TEMPERATURA DE FIERBERE	°C	1130	147	—	—	610	-10	630	1700
11	CALDURA DE VAPORIZARE	kcal/g-atom	31	9	33	10	—	—	—	—
12	CALDURA DE SUBLIMARE	kcal/g-atom	34	10	34	47	—	—	10	33
13	ENTALPIA STANDARD	kcal/g-atom	26	17	36	20	19	—	—	—
14	ENTROPIA	cal.gr.(g-atom)$^{-1}$	17	20	16	—	—	—	—	—

„În sfîrşit, legea lui Hegel este valabilă nu numai pentru corpurile compuse dar şi pentru elementele chimice ca atare. În prezent ştim că proprietăţile chimice ale elementelor sînt funcţii periodice ale greutăţii atomice".

F. Engels

9. DIALECTICA MARXISTĂ ŞI LEGEA PERIODICITĂŢII

*

Discuţia noastră asupra legăturilor dintre legea periodicităţii şi gîndirea materialist dialectică poate avea ca punct de plecare chiar pasajul din cunoscuta lucrare „Dialectica naturii" din care s-a extras citatul dat ca motto al acestui capitol.

Friedrich Engels atrage atenţia asupra faptului că legea periodicităţii este o lege generală a naturii aplicabilă tuturor elementelor. În ea se reflectă în mod concret legile de bază ale materialismului dialectic. F. Engels a arătat că D.I. Mendeleev a aplicat dialectica în mod spontan, autorul acestei descoperiri epocale neridicîndu-se însă pînă la aplicarea conştientă a dialecticii materialiste în explicarea fenomenelor naturale.

D.I. Mendeleev poseda geniu creator şi o erudiţie multilaterală fiind capabil de a se ridica la generalizări teoretice şi filozofice. El era caracterizat de disponibilitatea de a trage concluzii ştiinţifice şi filozofice curajoase, largi, simţea necesitatea legăturilor adînci între datele experimentale şi aspectele teoretice, credea în importanţa verificării în practică a teoriilor ştiinţifice. În prefaţa la Bazele chimiei el scrie: „observaţiilor, experienţei şi aplicaţiilor în producţie lor le este acordat locul propriu, dar principalul obiect al lucrării îl constitue bazele filozofice ale ştiinţei noastre care se referă la informaţiile ei fundamentale sau primare, calitative sau cantitative despre elementele chimice".

Descoperirea legii periodicităţii, deşi a fost un lucru dificil, nu a avut un caracter întîmplător, ci pregătit, reclamat

de toată dezvoltarea anterioară a producției materiale și cunoașterii științifice a diferitelor proprietăți ale elementelor.

Am arătat la începutul lucrării că necesitatea sistematizării elementelor era de o mare acuitate în preajma anilor 1860 pentru a explica legăturile între elementele chimice. Lipsa sistematizării a fost resimțită de o serie de cercetători care se ocupau cu caracterizarea diferitelor elemente, ce corectau masele atomice și încercau primele clasificări.

F. Engels releva în lucrarea citată că în legea periodicității transpare în mod concret legea trecerii acumulărilor cantitative în salturi calitative și invers — ca o lege foarte generală de dezvoltare a lumii obiective, materiale.

Înțelegerea masei atomice ca un parametru adecvat pentru sistematizare era o premiză absolut necesară în descoperirea legii periodicității, adică a legăturii comune dintre elemente.

Pentru sesizarea legăturilor fundamentale între elementele chimice D.I. Mendeleev a cercetat toate proprietățile cunoscute la acea dată ale elementelor, și combinațiilor lor chimice mai importante, adică numeroase date concrete cu caracter *calitativ* sau *cantitativ* (să ne amintim de tehnica de lucru cu „fișele" fiecărui element) Mendeleev realiza astfel o analiză a legăturii reciproce dintre *laturile calitative* (constituente ale individualității chimice) și cele *cantitative* (masa atomică, densitatea) ale elementelor chimice. Pe baza acestei analize minuțioase și multilaterale el a sesizat că proprietatea pe care trebuie să se bazeze clasificarea era masa atomică. În vremea lui Mendeleev majoritatea cercetătorilor naturii erau materialiști spontani și înțelegeau materia ca substanță măsurabilă din punct de vedere al greutății. Pentru Mendeleev masa atomică era o proprietate de bază a elementului chimic așa cum s-a arătat și în capitolul 3.

El a observat că la schimbarea masei atomice se schimbă proprietățile fizice și chimice în mod periodic astfel că după cîteva elemente proprietățile elementelor se repetă „Proprietățile corpurilor simple, de asemenea formele și proprietățile elementelor se află într-o dependență periodică (sau exprimîndu-ne algebric formează o funcție periodică) de mărimea greutății atomice a elementelor".

Legea periodicității a stimulat cercetări și descoperiri noi nu numai în chimie, dar și în fizică, geochimie și metalurgie.

Realizările atinse ulterior în domeniul structurii atomului și nucleului au condus la obținerea unei formulări contemporane a legii periodicității: „Variația proprietăților fizice și chimice ale elementelor este în dependență periodică de numărul atomic al elementului în sistemul periodic (adică de numărul de sarcini în nucleu sau numărul de electroni în învelișul electronic al atomului)". Formularea bazată pe acest nou parametru, numărul atomic, luat ca bază a sistematizării, permite dezvoltarea sistemului periodic dar nu neagă conținutul de bază al legii periodicității. D.I. Mendeleev era convins de necesitatea dezvoltării și a precizării legii periodicității. Chiar el însuși pe măsura apariției noilor ediții ale „Bazelor Chimiei (carte care era, după propria sa expresie, „copilul iubit") a adus adaosuri și schimbări semnificative în învățătura sa despre legea periodicității. Aceasta pentru că era convins că se pot găsi expresii mai precise ale dependenței periodice, dar se va păstra înțelesul ei primar, fundamental.

În acest sens sistemul periodic poate servi ca un exemplu grăitor pentru analiza materialist-dialectică a fenomenelor naturii, în el apărînd, la modul concret, principalele legi și trăsături fundamentale ale materialismului dialectic.

Dar să luăm ca exemplu de analiză problema relației dintre ceea ce este general și particular. Sistemul periodic și conținutul lui, legea periodicității, reprezintă ceea ce este general, iar fiecare element chimic în parte — particularul.

Legea periodicității ca o reflectare a ceea ce este general, esențial în elementele chimice există doar în relație cu aceste elemente. Caracterizarea exactă și multilaterală a fiecărui element nu se poate face în afara sistemului periodic.

În cadrul acestui sistem se poate observa de asemenea manifestarea *unității dialectice a contrariilor* (o altă lege fundamentală a materialismului dialectic) în forma specifică de *grupă a sistemului periodic* în care sînt preponderente proprietăți metalice sau nemetalice. De exemplu, grupa I-a corespunde unor metale tipice — metalele alcaline, iar grupa VII unor nemetale tipice — halogenii. Aceste contrarii compun un sistem unitar, închegat. Și în cazul combinațiilor elementelor există aceste contrarii (ca de exemplu caracterul acid și bazic al oxizilor) unul preponderînd asupra altuia.

O altă formă concretă de apariție a contrariilor sînt schimbările treptate și salturile de proprietăți observate în perioadă, salturi pe care chiar Mendeleev le-a sesizat: „Pe-

rioadele de elemente poartă în acest fel un alt caracter decît perioadele obișnuite pe care le exprimă geometrii, atît de simplu. Acestea (perioadele geometrilor n.a.) sînt puncte — numere, iar acestea (perioadele de elemente n.a.) sînt salturi ale masei și nu evoluția ei continuă" (Opere alese (în rusă) V III, p. 353).

Unitatea materială a lumii, teză primordială a materialismului dialectic, a fost dovedită științific prin studii tangente cu problema naturii elementelor chimice din univers. Aceste studii au infirmat ipoteza caracterului diferit al elementelor chimice existente pe alte planete. Analizînd radiația solară pe cale spectroscopică s-a putut dovedi că în soare nu există alte elemente decît cele existente pe pămînt. Analiza chimică a rocilor meteoritice și mai nou a mostrelor de roci lunare sau a solurilor de pe alte planete (Marte, Mercur, Venus) vădesc prezența acelorași elemente ca și pe pămînt, deci identitatea materiei cosmice și terestre din acest punct de vedere.

În concluzie, evidențierea caracterului profund dialectic al legii periodicității permite înțelegerea rolului specific al dialecticii materialiste în cunoașterea legilor fundamentale ale formei chimice de mișcare a materiei, cît și dezvoltarea unei metodologii a cercetării științifice a elementelor, structurii și proprietăților lor, a legăturilor dintre ele.

„Cînd «Bazele chimiei» a apărut în limba engleză, ediția a 2-a (1897) și în special ediția a 3-a (în anul 1905 după ediția a 7-a în limba rusă) mi-am dat seama că această carte servește studenților englezi și americani în studiul chimiei, fapt la care, cinstit vorbind nu mă așteptam și care a constituit o mîndrie pentru sentimentele mele patriotice".

D.I. Mendeleev

10. SISTEMUL PERIODIC CA INSTRUMENT DE CUNOAȘTERE UTILIZAT ÎN PREDAREA CHIMIEI PE BAZE LOGICE, PRIN PROBLEMATIZARE.

Am văzut în capitolele 3 și 9, care a fost din punct de vedere al teoriei cunoașterii istoria acestei mari descoperiri — legea periodicității — o ascensiune a gîndirii titanului Mendeleev de la particular la general, cu alte cuvinte, de la concret la abstract.

Putem înțelege astfel că odată descoperit și cunoscut acest „general" mișcarea ulterioară a gîndirii chimice despre elemente, proprietăți și combinațiile lor se poate face în mod *deductiv* de la general spre particular. Legea periodicității devine în acest caz un punct de sprijin, o bază pentru noi descoperiri ale particularului, a trăsăturilor concrete care sînt cuprinse în procesul de generalizare. Ea a devenit deci un *instrument de cunoaștere* pentru obținerea altor descoperiri științifice în chimie și o mulțime de alte științe (fizică, geochimie, metalurgie etc.).

Astăzi, după relevarea bazelor fizice ale clasificării periodice și după descoperirea principiilor de construcție ale sistemului periodic căutarea de noi elemente în domeniul elementelor supergrele are în vedere dificultățile specifice domeniului de lucru arătate în capitolul 8. Astfel elementele căutate, caracterizate prin stabilități reduse în unele cazuri se pot identifica numai pe baza măsurătorilor de finețe ale timpilor

de înjumătățire de ordinul 10^{-6} — 10^{-11} s, iar în alte cazuri identificarea lor se face în mod indirect din studiul produșilor rezultați din procese de fisiune sau dezintegrare în anumite tipuri de minereuri etc. Dar nu numai chimia ca știință în dezvoltarea impetuoasă a avut de cîștigat utilizînd sistemul periodic ca instrument de cunoaștere, ci și chimia ca obiect de predare în școli și institute de învățămînt superior a trecut la un alt nivel.

Am relevat prin citatul folosit ca motto faptul că la începutul acestui secol „Bazele chimiei" în care erau explicate pe larg (la nivelul anilor 1905 desigur, dar cu o mare deschidere spre viitor) sensurile legii periodicității, erau utilizate de studenții englezi și americani.

De asemenea am arătat în capitolul 3 că pionierii chimiei românești, profesorii Petre Poni și dr. C. Istrati, se serveau în predare de sistemul periodic al lui Mendeleev.

Pentru a evidenția importanța actuală a predării chimiei pe baze mendeleeviene, dar în lumina teoriei structurii electronice a atomului, vom da încă un exemplu mai recent și foarte revelator. Profesorul englez D.G. Cooper de la Birkenhead Technical College remarcă în 1964 „Cel care studiază în prezent chimia încă din primele etape ale educației sale trebuie să înțeleagă această bază (legea periodicității în formularea ei modernă — n.a.) pe care se clădește obiectul chimiei și să nu fie pur și simplu încărcat cu material faptic... Pentru mulți începători chimia anorganică se prezintă ca formată dintr-o masă de fapte nelegate între ele. Pînă cînd această primă falsă reprezentare nu va fi depășită, nu poate fi vorba de o înțelegere *logică* a obiectului".

Profesorul K.N. Semencenko, de la Universitatea Lomonosov din Moscova, utilizează o imagine foarte sugestivă a ceea ce înseamnă învățarea chimiei anorganice utilizînd baza dată de formularea modernă a legii periodicității: „așa cum într-o galerie de pictură vizitatorul nu poate avea o imagine de neuitat a unui tablou decît, dacă știe să se dea cîțiva pași înapoi, sub unghiul de lumină potrivit, tot așa în studiul chimiei trebuie să știi să te îndepărtezi de detalii și să realizezi o analiză adîncă și de sine-stătătoare a faptelor semnificative pe baza sistemului periodic".

Ori, aceasta este destul de dificil de realizat în procesul de predare-învățare. Autorii unei lucrări adecvate* pentru

---

* A. Turk, H. Meislich, F. Brescia, J. Arents *Introduction to chemistry*, Academic Press, New York, London, 1968.

nivelul actual al elevilor noştri din clasa a XII-a remarcă următoarele: Chimiştii sînt de acord că legea periodicităţii exprimă relaţii profunde între proprietăţile chimice şi structura atomului, dar nu sînt doi chimişti în stare să ofere aceeaşi interpretare detaliată a legii. Aceasta şi din cauză că legea periodicităţii este dificilă din punct de vedere al posibilităţii de a fi exprimată sub formă de relaţie matematică, adică al reliabilităţii, periodicitatea fiind o funcţie complexă.

Acest fapt reiese de altfel şi din citatul dat din lucrarea lui Mendeleev în capitolul 9 în care descoperitorul legii observa caracterul saltului.

Pentru a învăţa chimia logic punînd accentul pe solicitarea gîndirii elevului, neîncărcînd predarea cu un bagaj trenant de material faptic de cîţiva ani (mai precis din 1964) în ţara noastră încă din primul an de abordare a acestei discipline formarea noţiunilor chimice fundamentale se face pe baza *corelării cu structura atomului şi locul elementului în sistemul periodic*. Pe aceste considęraţii se sprijină noţiunile de *atom, ion, izotop, electronegativitate electrovalenţă, covalenţă, legături chimice*. Fiecare capitol are un număr de teme de control, precum şi exerciţii şi probleme — întrebări recapitulative pentru fixarea acestor noţiuni, ceea ce reprezintă o caracteristică de calitate a manualelor actuale.

În clasa a IX-a noţiunile legate de structura atomului — sistemul periodic se extind la un nivel superior, unele din aceste noţiuni lărgindu-şi sfera de cuprindere la disciplina fizică (din clasele XI, XII) în continuare.

La finele acestui capitol am introdus un număr restrîns de probleme-întrebări propuse ca exemple pentru fixarea şi consolidarea noţiunilor fundamentale de chimie care au tangenţă în procesul de învăţămînt cu capitolul: structura atomului — sistemul periodic.

Ele sînt concepute, din punct de vedere al gradului de dificultate, pentru elevii clasei a IX-a de liceu, care în sistemul actual de învăţămînt al chimiei, reprezintă etapa ultimă de extindere a acestor noţiuni în şcoala medie. Rezolvările sau răspunsurile sînt date după fiecare problemă.

Tabelul periodic este astăzi primul material didactic pe care şi-l procură, sau îl realizează prin autodotare, un profesor de chimie într-o şcoală nou înfiinţată.

Acesta este necesar, independent de tabelele care sînt cuprinse în manualele de chimie, deoarece profesorul are la îndemînă un material demonstrativ de format mare, vizibil

din orice punct al laboratorului, care polarizează atenția elevilor. În consecință, profesorul poate să utilizeze în mod eficient procedeul de problematizare în procesul de introducere și aprofundare a noțiunilor fundamentale de chimie, ceea ce constituie obiectivul procesului instructiv-formativ în această etapă.

Încheiem prezentarea noastră despre „SISTEMUL PERIODIC — ISTORIC, ACTUALITATE, PERSPECTIVE ÎN LUMINA TEORIEI STRUCTURII ELECTRONICE A ATOMILOR" cu remarca că deși de la data descoperirii legii periodicității de către D.I. Mendeleev s-au scurs mai bine de 112 ani valoarea cognitivă și utilizarea sistemului periodic în scopuri predictive în chimie și în alte științe ale naturii (care au tangență cu chimia) este departe de a fi epuizată.

PROBLEME RECAPITULATIVE

1. Aduceți argumente care ar fi putut fi luate în considerare în anul 1871 pentru includerea elementelor cupru, argint, aur, în grupa I-a?

   Indicație: Se consideră informațiile de care dispunea Mendeleev și datele din tabelul 3.1. și 4.1.

2. Cîți electroni $5f$ și cîți electroni $6d$ are neptuniul?

   R: Neptuniul este al patrulea element în seria $5f$. Deci are 4 electroni în orbitalele $5f$ și 4 electroni în orbitalele $6d$ (Este însă de recunoscut faptul că pe baza regulilor empirice — vezi capitolul 6 — nu se observă incertitudinile cîtorva atribuiri ale configurației electronice).

3. Să se calculeze raza atomului de beriliu $Z = 4$ cunoscînd $n^* = 2$, și $r_H = 5{,}3 \times 10^{-11}$ m

   R: În baza relației (7.2)

$$r_{Be} = \frac{(n_{ef})^2}{Z_{ef}} r_H = \frac{2^2}{4-(1 \cdot 0{,}35 + 2 \cdot 0{,}85)}; 5{,}3 10^{-11} =$$

$$= 10{,}86 \cdot 10^{-11} \text{ m}.$$

4. Cunoscînd lungimile legăturilor C—C, $d_{C-C} = 1{,}542$ Å şi N—N, $d_{N-N} = 1{,}48$ Å să se stabilească lungimea legăturii C—N, d_{C-N}.

   R: În cazul legăturilor homonucleare $r = d/2$ deci $r_C = 0{,}771$ Å $r_N = 0{,}74$ Å, deci $d_{C-N} = 0{,}771 + 0{,}740 = 1{,}511$ Å

5. Stabiliți variația razelor atomice și ionice în următoarele serii:

a) Li, Na, K, Rb, Cs;
c) Te^{2-}, I^-, Xe^0, Cs^+, Ba^{2+};
b) Li, Be, B, C, N, O, F;
d) Rb, Rb^{+1};
e) O, O^{2-}.

R: a) $Li < Na < K < Rb < Cs$
c) $Te^{2-} > I^- > Xe^0 > Cs^+ > Ba^{2+}$
b) $Li > Be > B > C > N > O > P$
d) $Rb > Rb^{+1}$
e) $O < O^{2-}$

6. Indicați care proces de excitare necesită cel mai mic consum de energie și justificați opțiunea:
a) Mg : $[_{10}Ne]\ 3s^2 \rightarrow [_{10}Ne]\ 3s^1 \cdot p^1$
b) Ar: $[_{10}Ne]\ 3s^23p^6 \rightarrow [_{10}Ne]\ 3s^23p^54s^1$

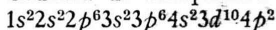
R: a) necesită consumul de energie mai mic deoarece promovarea b) implică schimbarea configurației de mare stabilitate ns^2np^6 (octetul).

7. Stabiliți pentru cobalt, $Z = 27$:
a) ordinea de completare cu electroni a nivelelor energetice
b) formula de configurație electronică.
c) formula de configurație electronică de miez atomic.
d) configurația electronică a ionilor Co(II) și Co(III).
e) stabiliți grupa și perioada din care face parte atomul de cobalt.

R: a) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^7$
b) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^74s^2$
c) $[_{18}Ar]\ 3d^74s^2$
d) $[_{18}Ar]\ 3d^7$ sau $[_{18}Ar]$ ⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑
e) $[_{18}Ar]\ 3d^6$ sau $[_{18}Ar]$ ⇅ ↑ ↑ ↑ ↑
e) În cazul elementelor tranziționale de tip d grupa este dată de suma electronilor din orbitalele $(n - 1)d$ și ns, deci $7 + 2 = 9$
— perioada este dată de numărul cuantic principal maxim deci 4.

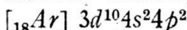
8. Stabiliți grupa și perioada din care face parte elementul cu $Z = 32$.

R: Ordinea de completare este:



$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$

formula electronică de miez atomic:



$[_{18}Ar]\ 3d^{10} 4s^2 4p^2$

Deci electronul distinctiv se află într-un orbital p. În consecință elementul face parte dintr-o grupă principală.

În acest caz:

— grupa este dată de suma electronilor din nivelele ns și np, deci grupa a 4-a.

— perioada, fiind dată de numărul cuantic principal maxim $n = 4$, deci perioada a patra.

9. Cum apreciați proprietățile magnetice ale Fe°, Fe(II), Fe(III) ($Z_{Fe} = 26$)

R: Fe°: $[_{18}Ar]\ 3d^6 4s^2$

conține 4 electroni impari

Fe (II^+): $[_{18}Ar]\ 3d^6$

conține 4 electroni impari

Fe(III^+): $[_{18}Ar]\ 3d^5$

conține 5 electroni impari

Deci, proprietățile magnetice cresc de la $Fe^{\circ} \rightarrow$ Fe(III)

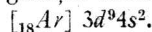
10. Pe baza configurației electronice stabiliți dacă combinațiile Fe(II) sînt mai stabile sau mai puțin stabile ca cele ale Fe(III).

R: Dat fiind faptul că în combinațiile Fe(III) orbitalii $3d$ sînt semicompletați, aceștia au o stabilitate mai mare, deci combinațiile Fe(III) sînt mai stabile ca ale Fe(II).

11. Explicați cauza care determină devierea de la ordinea de completare normală în cazul atomului de cupru $Z = 29$.

R: $Z = 29$, $[_{18}Ar]\ 3d^{10} 4s^1$

completarea totală a nivelelor $3d$ asigură o stabilitate mai mare decît cea în care configurația electronică ar fi:



$[_{18}Ar]\ 3d^9 4s^2$.

12. Care din următorii ioni au configurații electronice de gaz inert Rb^+, F^-, Zn^{2+}

R: Rb^+ și F^-

13. Să se calculeze Z_{ef} pentru un electron din orbitalul $3d$ și unul din orbitalul $4s$ pentru $Z = 28$.

R: $Z = 28$, formula electronică este:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

deci

$Z_{ef} 3d = 28 - (7 \cdot 0{,}35 + 18 \cdot 1)$

$Z_{ef} 4s = 28 - (1 \cdot 0{,}35 + 16 \cdot 0{,}85 + 10 \cdot 1)$.

14. Stabiliți în care caz diferența între potențialul de ionizare primar și secundar este foarte mare:

Li^{+I}, Li^{+II} sau Mg^+, Mg^{2+}

R: $I_{II_{Li}} \gg I_{I_{Li}}$

ca urmare a smulgerii unui electron dintr-o configurație stabilă de dublet.

15. Stabiliți pentru care atomi este caracteristică starea de oxidare maximă egală cu numărul grupei

a) C, Pb

b) N, Bi

R: a) C

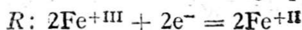
b) N

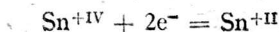
16. Stabiliți stările de oxidare ale Cr, Mn, Hg, în următorii compuși: $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, $KMnO_4$, $HgNH_2Cl$

R: +VI, +VI, +VII, +II.

17. Se dau următoarele valori ale potențialelor standard de reducere $E^\circ_{Fe^{+III}/Fe^{+II}} = 0{,}771$ și $E^\circ_{Sn^{+IV}/Sn^{+II}} = 0{,}15$.

Stabiliți sensul în care va decurge procesul redox.

R: 
$2Fe^{+III} + 2e^- = 2Fe^{+II}$


$Sn^{+IV} + 2e^- = Sn^{+II}$

$$E_1 = E_0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{a^2_{Fe^{+III}}}{a^2_{Fe^{+II}}}$$

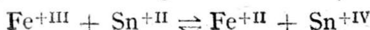
$$E_2 = E_0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{aSn^{+IV}}{aSn^{+II}}$$

$$0,771 + \frac{0,059}{2} \log \frac{a^2_{Fe^{+III}}}{a^2_{Fe^{+II}}} = 0,15 +$$

$$+ \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{Sn^{+IV}}}{a_{Sn^{+II}}}$$

$$\frac{a_{Sn^{+IV}}}{a_{Sn^{+II}}} \cdot \frac{a^2_{Fe^{+II}}}{a^2_{Fe^{+III}}} = 10^{21}.$$

Deci la echilibru va fi concentrație mare în ioni Sn^{+IV} și Fe^{+II} și reacția redox decurge conform ecuației:


$$Fe^{+III} + Sn^{+II} \rightleftharpoons Fe^{+II} + Sn^{+IV}$$

18. Știind că $r_{F^-} < r_{I^-}$ stabiliți care din halogenuri AgF sau AgI este mai intens colorată.

R: $r_{I^-} > r_{F^-}$ deci anionul I^- suferă o polarizare mai mare decît F^-, și în consecință AgI va fi mai intens colorată.

19. Pentru perechea F, F^-, care componente are a) rază mai mare, b) energia de ionizare mai mare și c) afinitatea pentru electron mai mare?

R: a) $r_{F^-} - > r_F$

b) $I_F < I_{F^-}$ deoarece F^- are configurația electronică a neonului de gaz inert.

c) $E_F > E_{F^-}$

20. Aceleași informații se cer pentru perechea Rb^+, Rb.

R: a) $r_{Rb} > r_{Rb^+}$

b) $I_{Rb^+} > I_{Rb}$

c) $E_{Rb^+} > E_{Rb}$

21. Să se compare caracterul chimic al bromului ($Z = 35$) și actiniului ($Z = 89$) pe baza configurației lor electronice și poziției lor în sistemul periodic.

R: Br : $[_{18}Ar]4s^2 3d^{10} 4p^5$ $\Rightarrow$ grupa VII deasupra diagonalei (vezi capitolul 7) caracter nemetalic
Ac: $[_{86}Rn]7s^2 6d$ $\Rightarrow$ grupa III sub diagonală, caracter metalic.

22. Elementele noi care ar urma să se sintetizeze ce caracter ar manifesta pe baza poziției lor în sistemul periodic metalic sau nemetalic?

R: Metalic.

23. Dacă numerele atomice ale elementelor încă nedescoperite (cu $Z > 106$) ar urma o succesiune analoagă structurii tabelului existent (v. cap. 4, tabelul 4.2) care numere ar trebui să apară în grupa a V-a B, perioada a 7-a A.

R: În grupa a V-a B, perioada a 7-a ar apărea un homolog superior al atomului de bismut, $_{83}Bi$ cu $Z = 83 + 32 = 115$.

24. Preziceți configurația electronică a elementului corespunzător problemei **23**.

R: $[_{115}X]$: $[_{86}Rn]$ $5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^3$

BIBLIOGRAFIE

Capitolul 1, 2

1. N.A. Figurovski, *Otkritie elementov i proishojdenie ih nazvanii*. Izd. Nauka, Moskva, 1970;
2. G. Lockemann, *Histoire de la Chimie*, Edit. Dunod, Paris, 1962.
3. M. Mironescu, C. Albu, *Din istoria descoperirii elementelor*, Edit. Științifică, București, 1971.
4. M. Solomon, *Lumini în retortă*. Edit. Științifică, București, 1962.

Capitolul 3

1. D.C. Cooper, *The periodic Table*, Butherwood, London, 1964.
2. M. Clyde Day, J. Selbin, *Theoretical Inorganic Chemistry*, Reinhold N.Y. 1972.
3. V.M. Kedrov, *Prognozirovanie v ucenii o periodicinosti, Izd. Nauka* 1976.
4. D.I. Mendeleev, *Bazele chimiei*, Editura Academiei R.P.R., București, 1957.
5. O. Pisarjevski, *D.I. Mendeleev*. Edit. Științifică (trad. din l. rusă), București, 1966.
6. A. Turk, H. Meislich, F. Brescia, J. Arents, *Introduction to chemistry*, Academic Press, New York, London 1968.

Capitolul 4

1. Galia Gruder, *Tabloul lui Mendeleev*, Editura Științifică, București, 1963.
2. V.N. Kondratiev, *Structura atomilor și moleculelor*, Edit. Didactică și Pedagogică, București, 1967.

3. R.J. Puddephatt, *The periodic system*, Clarindon Press, Oxford, 1972.
4. S.I. Tomkeieff, *A new periodic table of the elements — based on the structure of the atoms*, Chapmann de Hall Ltd. London-1954.

Capitolul 5, 6

1. V.I. Goldanski, *Elemente noi în sistemul periodic al lui Mendeleev* Edit. Tehnică, București, 1957.
2. I.G. Murgulescu și V. Em. Sahini, *Introducere în Chimia fizică* Edit. Academiei R.S.R., București, Vol. I, 2, 1976.
3. Therald Moeller, *Inorganic Chemistry — An advanced text book John Willey & Sons*, New York, London, 1952.
4. D.N. Trifonov, *Pămînturi rare*, Edit. Științifică (Trad. din limba rusă) București, 1963.
5. Milton K. Snyders, *Chemistry, Structure, Reactions*, Rinhart, Winston Inc. New York, London, 1966.

Capitolul 7

1. A.K. Barnard, *Theoretical Bassis of Inorganic Chemistry*, Mc. Graw Hill, New York, London, 1965.
2. C.F. Bell, A.K. Lott, *Modern Aproach to inorganic Chemistry*, London, 1963.
3. C.I. Brown, *A New Guide to Modern Valency Theory*, Longmans, London, 1967.
4. J.A. Campbell, J. Chem. Educ. 23, 525, 1946.
5. C.A. Cotton, G. Williams, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, New York, London, 1972.
6. C. Drăgulescu, E. Petrovici, *Introducere în chimia anorganică modernă* Edit. didactică și pedagogică, București, 1973.
7. D. Halliday, R. Resnick, *Fizica*, vol. II, Edit. Didactică și Pedagogică, București, 1975.
8. R.B. Heslap, *Numerical Aspects of Inorganic Chemistry*, Elsevier Publ. Co. London, 1970.
9. M.A. Oncescu, *Fizica*, vol. II, E.D.P., Buc., 1975.
10. L. Nicolaev, *Chimie moderne*, Edit. Mir, Moscova, 1974.
11. E. Spolski, *Physique atomique*, Edit. Mir., Moscou, 1973.

12. Sienko-Plane, *Physical Inorganic Chemistry*, W.A. Benjamin Inc. New-York, Amsterdam 1963.

13. R.T. Saunderson, *Chemical Periodicity*, Reinhold Publ., New York, 1960.

14. I. Zsako, *Structura atomilor şi moleculelor*, Edit. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1973.

15. V.I. Vedenev, L.V. Gurvici, V.N. Kondratiev ş.a. *Energii razrîva, potenţiali ionizaţii*, Spravocinik, Izd. Akad. Nauk S.S.S.R., Moskva, 1962.

Capitolul 8

1. Burkhard Fricke: *Superheavy elements. A prediction of their Chemical and Physical Properties*; *Structure and Bonding* vol. 21, 1975, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975.

2. W. Greiner: *Synthesis of fermium and transuranium elements using Calcium 48 beam*, Z. Naturforsch. 32 a, 704—707, 1977.

3. M. Lefort: *La synthèse de nouveaux éléments très lourds au de la de* U *Z* = 100; Bulletin de la Société Chimique de Frnce; /6/ p. 1815—1818, 1969.

4. M.A.K. Lodhi: *Superheavy elements*; Proceedings of the international Symposium on Superheavy Elements, Lubbock, Texas-March, 9—11, 1978; Pergamon Press, New York, Oxford, Toronto, Sydney, Frankfurt, Paris.

5. Mircea Mironescu, Constantin Albu: *Din istoria descoperirii elementelor chimice*: Edit. Ştiinţifică, Bucureşti, 1971.

6. K.M. Muhin; *Fizică nucleară experimentală*, vol.1; Edit. Tehnică, Bucureşti, 1981 (traducere din limba rusă a volumului publicat în 1974).

7. W. Müller, H. Blank, *Heavy elements properties*. 4th international transplutonium elements symposium, 5th international conference on Plutonium and other actinides 1975; North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976.

8. Glenn Seaborg: *Man-made transuranium elements*; Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. New Jersey, 1963.

9. Glenn Seaborg; *Transuranium elements. Products of Modern Alchemy*, Dowden, Huchinson, Ross inc. Straudsburg, Pennsylvania, 1978.

Capitolul 9

1. F. Engels, Dialectica naturii, Edit. Politică București, 1953,
2. Lazăr Agneta, D.P. Lazăr, Bul. Fiz. Chim. 2, 1, 1978.
3. ...*Periodiceskii zakon D.I. Mendeleeva i evo filosofskoe znacenie.* Izd. T.L. Moskva, 1947.
4. V. Vidrașcu, Bul. Fiz. Chim. 1, 70, 1977.

Capitolul 10

1. N. Ahmetov: *Inorganic Chemistry* Edit. Mir., Moskva, 1973.
2. D. Cooper: *The Periodic Table*, Butherword, London, 1964
3. M. Clyde Day, J. Selbin: *Theoretical Inorganical Chemistry* Reinhold New York, 1972.

CUPRINS

Lector : ELENA GHEORGHIU
Tehnoredactor : CORNEL CRISTESCU

Bun de tipar 23.VI. 1982. Comanda nr. 2045.
Coli tipar 13.

Comanda nr. 20 162
Combinatul poligrafic „Casa Scînteii",
Piața Scînteii nr. 1, București,
Republica Socialistă România





A prezenta tineretului studios o lucrare amplă și clară despre legea clasificării periodice a elementelor este o inițiativă pe cît de lăudabilă, pe atît de utilă. Autorii dau tiparului o lucrare competentă și atrăgătoare totodată, care va contribui cu siguranță la promovarea studiului chimiei și fizicii în țara noastră. Accesibilitatea este încă una din calitățile care contribuie la creșterea valorii cărții de față.

Acad. prof. dr. doc.
I. G. MURGULESCU

Lei 7,50